



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued



Faculté de Technologie

Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Industries pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Présenté par :

BENCHENNA DJAMAL

BOUAZIZ MOHAMMED

KHEZZANE ABDELHAFID

Thème

*Contribution à l'étude du phénomène d'absorption de l'eau
par les composites PVC/charge végétale.*

Etude bibliographique

Soutenu le 23/09/2021

Devant le Jury :

Mr. L. Zeghoud

Président

Université d'El Oued.

Mr. N. Rouahna

Examineur

Université d'El Oued.

Mr. A. Boughezal

Rapporteur

Université d'El Oued.

2020/2021

Résumé :

Les polymères sont connus par leur nature hydrophobe, c'est-à-dire qu'ils n'absorbent ou presque pas de l'eau contrairement aux matières végétales qui sont de nature hydrophile. C'est pour cette raison que les composites préparés à partir de ces deux matières (polymère, végétale) nécessitent une étude sur le phénomène d'absorption d'eau, sachant que ce phénomène est l'un des facteurs majeurs du vieillissement physique des composites.

Le but de notre contribution, bibliographique, est donc l'étude de l'effet de quelques paramètres, à savoir la température, la quantité matrice/charge, le type du polymère...etc, sur le phénomène d'absorption de l'eau par les composites polymère/charge végétale et leurs conséquences sur les propriétés du matériau durant son mise en application.

Mots clés : Polymère, charge végétale, absorption de l'eau, vieillissement physique.

المخلص:

تُعرف البوليميرات بطبيعتها الكارهة للماء، أي أنها تمتص القليل من الماء أو لا تمتص على الإطلاق على عكس المواد النباتية المحبة للماء بطبيعتها. ولهذا السبب فإن المركبات المحضرة من هاتين المادتين (بوليمر، نبات) تتطلب دراسة ظاهرة امتصاص الماء، مع العلم أن هذه الظاهرة هي أحد العوامل الرئيسية لتغير الحالة الفيزيائية للمركبات. لذلك فإن الهدف من مساهمتنا الببليوغرافية هو دراسة تأثير بعض الشروط مثل درجة الحرارة، وكمية المصفوفة / الحشو، ونوع البوليمر، وما إلى ذلك، على ظاهرة امتصاص الماء بواسطة مركب البوليمر / حشو النبات وهي هذه عواقب على خصائص المادة أثناء تطبيقها. **الكلمات المفتاحية:** متعدد المبلمرات، حشو النبات، امتصاص الماء، تغير الحالة الفيزيائية.

Dédicace

Je dédie ce travail à mes être chers, dont ma mère et mon père, et je dédie également ce travail à mes collègues qui y ont participé, à savoir Abdelhafid Khezane et Bouaziz Mohammed et à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.

Djamel

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents et à tous ceux qui m'ont tendu la main. En particulier mes amis et camarades de classe tout au long de ces cinq années pleines de beaux souvenirs.

Je ne peux pas oublier de mentionner mes deux chers frères qui m'ont soutenu et m'encouragé. A la fin je dis merci à tous qui m'ont aidé du près ou du loin.

Mohammed

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers père et mère, je donne également ce travail en cadeau à tous mes amis et collègues du département de génie pétrochimique, et je ne peux pas oublier ma famille, mes frères et sœurs et toute ma famille et mes voisins qui ont attendu mon succès alors je vous le dis à tous, que Dieu vous récompense.

Abdelhafid

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu le Tout-Puissant pour la grâce et le succès pour nous dans ce travail, et nous adressons également nos sincères remerciements au directeur de cette recherche, Mr Abdeslam Boughezal, pour son aide et ses conseils tout au long de cette période de recherche.

Nous tenons à remercier également le président et les membres de jury d'avoir accepté de juger notre travail.

Nous remercions tous les professeurs de la faculté de Technologies, en particulier le personnel enseignant du Département de génie des procédés et pétrochimie. Tout comme nous ne pouvons oublier nos frères et collègues étudiants du département, que nous avons accompagnés pendant cinq ans avec son amertume et sa douceur.

Sommaire

Sommaire

Résumé :	
<i>Dédicace</i>	
<i>Remerciements</i>	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Liste d'abréviations	
Liste des équation	
Introduction générale	
CHPITRE I : Généralités sur les polymères et les matériaux composites	
I.1. Polymères synthétiques	2
I.1.1. Thermoplastiques	2
I.1.2. Thermodurcissables	2
I.1.3. Généralités sur le PVC	2
I.1.3.1. Définition	2
I.1.3.2. Application du PVC	3
I.1.3.3. Propriétés du PVC	3
I.2. Matériau composite	4
I.2.1. Principaux composites	4
I.2.2. Facteurs influant sur les propriétés des matériaux composites	5

I.2.2.1. Dispersion de la fibre	5
I.2.2.2. Orientation de la fibre	5
I.2.2.3. Influence de la nature et la quantité des constituants	5
I.2.2.4. Effet de l'humidité	5
I.2.3. Adhésion fibre/matrice :	6
I.2.4. Avantages et inconvénients de l'utilisation de la fibre dans le matériau composite.....	6
I.3. Généralités sur les fibres végétales	7
I.3.1. Définition	8
I.3.2. Classification des fibres végétales	8
I.3.2.1 Selon l'organe de la plante dont elles sont issues	8
I.3.2.2. Selon leur teneur en cellulose, en hémicellulose et en lignine.....	9
I.3.2.3. Selon leur longueur	9
I.4. Composition chimique des fibres végétales	9
I.4.1. La cellulose	10
I.4.1.1. Structure	10
I.4.1.2. Propriétés.....	11
I.4.1.3. Utilisation.....	11
I.4.2. La lignine	11
I.5. Avantages et inconvénients des fibres végétales.....	13

Chapitre II :Absorption de l'eau par les polymères et composites

II.1. l'eau:	15
II.1.1 définition de l'eau.....	15
II.1.2 Propriétés physiques et chimiques	15
II.2. Absorption De l'eau par les polymères	16
II.2.1. Classification des polymères :	16
II.2.2. Relations structure-diffusivité et structure-solubilité :.....	16
II.2.2.1. Diffusion de l'eau dans les polymères :	16

II.2.2.2. Absorption de l'eau dans les polymères	16
II.2.2.3. Phénoménologie de l'absorption d'eau.....	17
II.2.2.4. Quantification de l'absorption d'eau	17
II.3. Mécanisme d'absorption d'eau par les polymères et les composites	18
II.3.1. Phénomènes de transport de l'humidité dans les polymères et les composites.....	18
II.3.2. Le transport de l'humidité par le volume libre	18
II.3.3. L' affinité eau – polymère et la diffusion de l'humidité	19
II.3.4. Lois de diffusion de l'humidité dans les polymères et les composites à matrice polymère– introduction.....	19
II.3.5. La capacité maximale d'absorption d'humidité et les isothermes d'absorption.....	19
II.3.6. Les cinétiques de diffusion	21
II.3.7 Le coefficient de diffusion	23
II.4 Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères et composites	23
II.4.1 Les effets réversibles.....	23
II.4.1.1 Chute de la température de transition vitreuse.....	23
II.4.1.2 Chute des modules – phénomène de plastification du réseau polymère.....	23
II.4.1.3 Gonflement hygroscopique (local et global)	25
II.4.2 Effets irréversibles induits par la présence d'eau	26
II.4.2.1 Le vieillissement chimique en présence d'eau : phénomènes d'hydrolyse	26
II.4.2.2 Chute des résistances limites	27
II.4.2.3 Endommagement	27

Chapitre III : Exposé de quelques Travaux de recherches

Travaux de recherches	28
III.1. Travaux de Christos J. et all :	29
III.2. Travaux de Suhara et all :	30
III.3. Travaux de M. K. Gupta et R. Singh	31
III.4. Travaux de M. J. Halimatul et all	32

III.5. Travaux de Ridhwan et all	33
III.6. Travaux de Dhakal et all	34
III.7. Travaux de THILINI et all	35
III.8. Travaux de A.N. Fraga	36
Conclusion générale	38
Référence Bibliographie	40



Liste des figures

CHPITRE I

Figure I-01 : Schéma de fabrication du composant de base: la résine PVC ou «Compound»[5] ...	3
Figure I-02: Schéma. Modèle d'adhésion inter-fibres dans le cas des liaisons hydrogène en phase humide et sèche. [10].....	6
Figure I.3: Structure d'une fibre végétale. [15].....	8
Figure I.4: Classification des fibres végétales selon l'origine. [16].....	9
Figure I.5: Structure de la cellulose. [25].....	10
Figure I.6: Représentation des trois unités composant de la lignine. [29].....	11
Figure I.7: Structure d'un type de xyloglucane. [27]	12
Figure I.8: Exemple de structure d'une chaîne de pectine (acide polygalacturonique). [29].....	12

CHPITRE II

Figure II.1: La structure moléculaire de l'eau. [37]	16
Figure II.2: Une représentation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. [37].....	16
FigureII.3: Allure générale des isothermes de sorption dans un milieu poreux; mise en évidence des effets d'hystérésis en sorption– désorption, issue de.[39].....	21
Figure II.4: Courbes représentatives des 6 grands types de cinétiques de diffusion de l'humidité observées expérimentalement sur des polymères et des composites à matrice polymère. La courbe pleine, repérée par l'acronyme LF correspond au comportement Linéaire Fickien. D'après Weitsman.	22
Figure II.5: Représentation simplifiée du phénomène de plastification. [48]	24
Figure II.6: Effet d'un environnement humide sur le module de flexion de polyamides, à saturation du processus de diffusion, d'après. [48]	25
Figure II.7: Cinétiques de diffusion expérimentales en sorption-désorption-résorption d'un échantillon de résine époxy de 2 mm d'épaisseur (les marques représentent les points expérimentaux, les courbes les simulations numériques).[49].....	26

CHPITRE III

Figure III.1: Courbes d'absorption d'eau des composites de fibres de chanvre avec différentes teneurs en fibres de verre à 40 C.	30
Figure III.2: Absorption d'eau (%) par rapport à la racine carrée du temps graphique des composites de sisal traités et non traités.	31

Figure III.3: Capacité d'absorption d'eau du composite de fibres d'herbe TPCS/cogon.32
Figure III.4: Capacité d'absorption d'eau du composite de fibres d'herbe TPCS/cogon33
Figure III.5: Courbes d'absorption d'eau à TA pour différents échantillons34
Figure III.6: Cinétique de gonflement des polymères super absorbants35



Liste des Tableaux

Tableau I-01: Le tableau suivant montre quelques caractéristiques du PVC.....	4
Tableau I-02: Propriétés du PVC.	4
Tableau I-03: Résumé des avantages et inconvénients des fibres et charges végétales.	7
Tableau I.04: Composition chimique de quelques fibres végétales.	10
Tableau III.02: Diffusion coefficients ($\times 10^{-12}$ m ² /s) of water in the composite during four consecutive sorption cycles at 35 °C.	29

Liste d'abréviations

Symboles	Désignation
-PEEK	-poly éther étherketone
-PPS	-poly sulfure de phénylène
-PPSU	-poly phenylsulfone
-PSU	-poly sulfone
-PEI	-poly etherimide
-PVDF	-poly vinylidene Floride
-PET	-poly téréphtalate d'éthylène
-PPE	-poly phénylène éther
-PP	-poly propylène
-PE	-poly éthylène
-POM	-poly oxyméthylène
-PA12	-poly amide 12
-PC	-poly carbonate
-ABS	-acrylonitrile butadiène styrène
-PDMS	-poly diméthyle oxane
-PAN	-poly acrylonitrile
-PVC	-polychlorure de vinyle
-PMMA	-poly(methyl methacrylate)
-PMDA	-pyromellitic anhydride
-PVA	-poly vinyl alcohol
-NMR	-nuclear magnetic resonance

Liste des équations

	N ⁰	Page
1_loi de capacité maximale d'absorption d'humidité à l'humidité relative.	II.1	20
2_loi de sorption relie linéairement la capacité maximale d'absorption d'humidité à l'humidité relative.	II.2	20
3_loi de sorption non linéaire dérivé de la loi de Henry.	II.3	20
4_loi de Langmir.	II.4	20
5_Le modèle de Park.	II5	21

Introduction générale

Introduction générale :

Une grande partie des polymères sont connus par leur nature hydrophobe, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas d'affinité pour l'eau et donc n'absorbent ou presque pas de l'eau quand ils sont en contact, mais il existe d'autres polymères qui ont le caractère hydrophile et même hydrosoluble et chaque type trouve ses applications dans notre vie quotidienne. Les composites à matrice polymère se différencient des polymères seuls quand ils sont exposés à l'eau ou à l'humidité, du fait qu'un composite peut être constitué d'une matrice hydrophobe et d'une charge hydrophile ou vis-versa.

L'absorption de l'eau par les polymères et les composites à matrice polymère est un phénomène très important. La présence de la molécule d'eau à la surface ou dans l'architecture de ces matériaux affecte largement leurs propriétés de résistance au vieillissement à court et à long termes et accélère le phénomène de dégradation et de détérioration du matériau.

Le mécanisme de l'absorption de l'eau par les matériaux polymères et composites est un mécanisme très complexe car plusieurs paramètres sont mis en jeu à savoir la nature de la matrice, la nature du renfort ou de la charge, la morphologie...etc.

Le présent manuscrit constitue une modeste contribution au phénomène d'absorption de l'eau par les polymères et composite par la collecte d'un bon nombre d'informations et de travaux liés à ce domaine. Le manuscrit est donc réparti en trois chapitres :

Le premier est consacré aux généralités sur les matériaux polymères et composites, quant au deuxième est consacré au phénomène d'absorption de l'eau. Le troisième chapitre est un exposé de quelques travaux réalisés en relation avec ce phénomène. Le manuscrit, en fin, se termine par une brève conclusion.

CHPITRE I

GENERALITES SUR LES

POLYMÈRES ET LES

MATERIAUX

COMPOSITES

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères et les matériaux composites

I.1. Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont à la base des matériaux qui sont de plus en plus utilisés et ce dans un nombre croissant d'applications. Selon leur comportement vis-à-vis de la chaleur, les polymères peuvent être divisés en deux grandes classes : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les thermoplastiques, peuvent se ramollir chaque fois qu'ils sont portés à une température déterminée après leur mise en forme (Polypropylène PP, Polyéthylène PE, polychlorure de vinyle PVC, etc.). L'autre groupe est celui des matériaux polymères thermodurcissables (Epoxy, Polyuréthane, colles phénoliques, etc.). Chaque polymère de ces deux groupes possède un ensemble de propriétés et de procédés de fabrication spécifiques [1].

I.1.1. Thermoplastiques

Ce sont des matériaux synthétiques constitués de polymère linéaires ou ramifiés. Le matériau thermoplastique est fusible sous l'effet de la chaleur et se solidifie par refroidissement et ceci plusieurs fois. Ils sont utilisés comme éléments structuraux et décoratifs dans diverses applications (le bâtiment, la construction, etc.). Dans l'industrie, ces matières sont transformées essentiellement par extrusion en matériaux fonctionnels. Elles peuvent être recyclées [2].

I.1.2. Thermodurcissables

Les résines thermodurcissables représentent la grande majorité des résines adhésives. Les colles ou les polymères thermodurcissables sont largement utilisés pour le collage du bois ou dans les composites à base de bois, en particulier ceux à base de fibres cellulosiques. Ces résines servent à lier les fibres entre elles dans les panneaux reconstitués afin d'assurer la cohésion de l'ensemble. L'essentiel des colles employées sont l'urée formaldéhyde, Les résines phénoliques (phénol formaldéhyde : PF) et colles iso-cyanates [3].

I.1.3. Généralités sur le PVC

I.1.3.1. Définition

Le poly (chlorure de vinyle), connu sous le sigle **PVC** (sigle venant de l'appellation anglaise polyvinylchloride), est un polymère thermoplastique de grande consommation amorphe ou faiblement cristallin, principal représentant de la famille chloropolymères.

Il est préparé à partir de deux matières premières : à 57% de sel de mer (NaCl) et à 43% de pétrole ; c'est la seule matière plastique constituée par plus de 50% de matière première d'origine minérale [4].

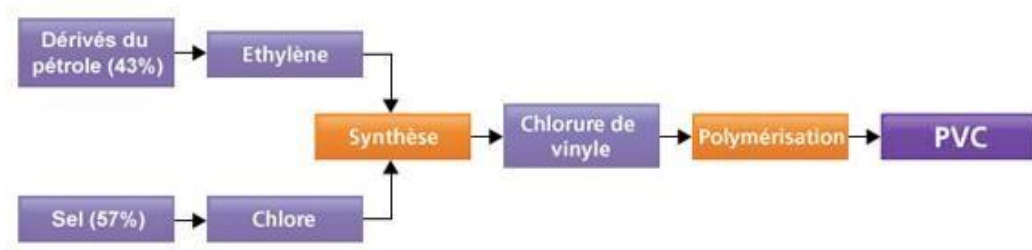


Figure I-01 : Schéma de fabrication du composant de base : la résine PVC ou «Compound»[5]

Le PVC rigide est surtout utilisé pour la fabrication de profilés et tubes par extrusion.

Le PVC souple (ou PVC plastifié) sert par exemple dans l'industrie des vêtements et des tapisseries.

De formule chimique $-(CH_2-CHCl)_n-$, il est obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle (sigle VCM, formule $CH_2=CHCl$). Le PVC est un matériau organique.

I.1.3.2. Application du PVC

Le polychlorure de vinyle trouve aujourd'hui de nombreuses utilisations dans l'industrie, on distingue principalement trois types de matériaux :

- Le PVC rigide, lisse et dur, utilisé pour fabriquer les tuyaux de canalisation, les garnitures et habillage des fenêtres.
- Le PVC souple, qui sert à recouvrir les manches de pinces et les câbles ou à fabriquer des plafonds tendus ; des imperméables et des rideaux de douche.
- Les films de PVC
- +VC plastifié utilisés pour le marquage publicitaire ou comme emballage ; sous forme de film étirable.

Cette matière plastique figure aussi en bonne place parmi les nouveaux revêtements de sol et sert à fabriquer les bouteilles, les pellicules photo [5].

I.1.3.3. Propriétés du PVC

Il s'agit d'un plastique dur et solide résistant à l'eau, à la combustion et aux UV, auquel on ajoute souvent des plastifiants pour améliorer sa souplesse. Ce matériau se caractérise également par une très bonne résistance chimique aux acides, par contre, il est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés). Les composites à base de PVC présente une bonne tenue au vieillissement naturel.

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères et les matériaux composites

Le polychlorure de vinyle ne doit pas être brûlé avec d'autres déchets en plein air car il dégage de l'acide chlorhydrique en présence de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, il peut être recyclées après utilisation. Il est généralement ductile.

Le tableau suivant montre quelques caractéristiques du PV [5].

Tableau I-01 : Propriétés du PVC. [1]

PROPRIETES	PVC
Masse Volumique (kg/m ³)	1,03-1,58
Résistance à la traction (°C)	160-220
Résistance à la traction (MPa)	41-52
Module de traction (GPa)	2,41-4,14
Allongement à la rupture (%)	2-80
Résistance à l'impact (J/m)	21-1068
Température de distorsion à chaud (°C)	57-82
Tf (°C)	160-220
Tg (°C)	75-105

I.2. Matériau composite

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion). Le nouveau matériau ainsi élaboré possède des performances supérieures à celles des éléments pris séparément. Il est généralement constitué de deux composants, un renfort qui assure la tenue mécanique et une matrice qui assure la cohésion de la structure et le transfert de charges entre les renforts. A ces deux composants principaux peuvent s'ajouter des additifs qui permettent de modifier l'aspect, ou les caractéristiques du matériau.

Généralement, un matériau composite à base de bois est constitué par :

- Une matrice organique (polymère).
- Une structure de renfort constituée de fibres [1].

I.2.1. Principaux composites

Quelques exemples de matériaux composites :

a. Les composites naturels :

- Le bois et les textiles naturels sont des composites à base d'une matrice en lignine et hémicellulose et de renforts en fibre de cellulose.
- l'os est un composite à base d'une matrice en collagène et de renforts en hydroxyapatite.

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères et les matériaux composites

b. Les composites artificiels :

- Le Micarta est un composite de fibres (initialement coton ou papier) imprégnées à haute pression avec des résines phénoliques durcissantes telles que la Bakélite.
- Le béton armé en génie civil est un composite de béton et d'acier.
- Le composite dentaire.

I.2.2. Facteurs influant sur les propriétés des matériaux composites

Le renforcement des matériaux thermoplastiques par des fibres végétales est gouverné par les paramètres suivants : dispersion de la fibre, adhésion fibre/matrice et l'effet de l'humidité.

I.2.2.1. Dispersion de la fibre

La dispersion du renfort conduit à un mélange plus ou moins homogène des composants qui influence les propriétés physico-mécaniques du matériau composite. En effet, les fibres ont tendance à se regrouper et à s'agglomérer ce qui crée des hétérogénéités.

L'orientation des fibres génère une anisotropie, qui détermine des « Axes forts » pour le polymère, selon lesquelles les fibres seront sollicitées longitudinalement (direction la plus résistante de la fibre) [6].

I.2.2.2. Orientation de la fibre

L'orientation des fibres est un autre facteur important qui influe sur le comportement des composites. Car les fibres sont rarement orientées dans les matériaux composites en une seule direction, laquelle est nécessaire pour que les fibres donnent un effet de renforcement maximal. Le degré de renforcement dans les composites à base des fibres, dépend beaucoup de l'orientation individuelle de chaque fibre par rapport à l'axe d'étirement [7].

I.2.2.3. Influence de la nature et la quantité des constituants

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites fabriqués qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage [8].

I.2.2.4. Effet de l'humidité

Les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres naturelles peuvent être réduites en grande partie dans des conditions humides. C'est une préoccupation profonde

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères et les matériaux composites

car il y a des potentiels d'applications extérieures, où l'absorption d'humidité peut avoir une influence significative sur ces matériaux. Les liaisons entre les fibres naturelles (qui contiennent l'hydroxyle et d'autres groupes polaires) et les matrices relativement hydrophobes de polymère seraient affaiblies avec la prise d'eau élevée. L'interface affaiblie va causer la réduction des propriétés mécaniques des composites. Par conséquent, l'effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques est essentiel pour les applications des composites renforcés par des fibres naturelles [9].

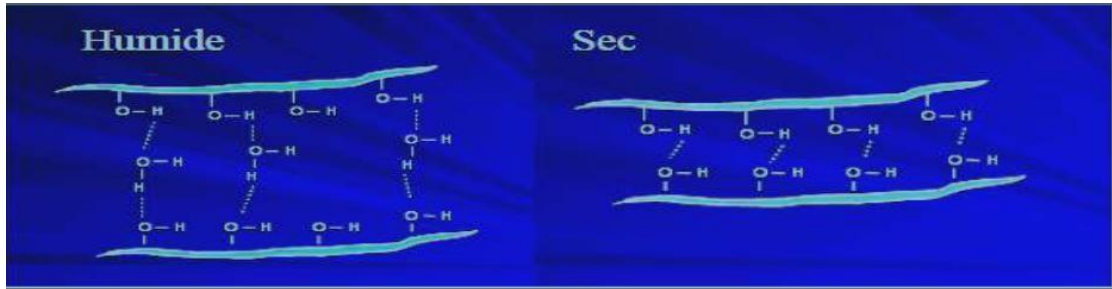


Figure I-02 : Schéma modèle d'adhésion inter-fibres dans le cas des liaisons hydrogène en phase humide et sèche [10].

I.2.3. Adhésion fibre/matrice :

L'adhésion entre les fibres et la matrice est sans doute le point le plus important au niveau des caractéristiques des matériaux composites. En effet, leurs propriétés mécaniques chutent si l'adhésion fibre/matrice est mauvaise. Pour les WPC, ce phénomène est lié au fait que les fibres végétales sont hydrophiles et polaires alors que les polymères thermoplastiques couramment utilisés pour ces composites, sont hydrophobes et apolaires [11].

I.2.4. Avantages et inconvénients de l'utilisation de la fibre dans le matériau composite

Si la production des composites bois-polymère trouve de plus en plus de place dans l'industrie, c'est parce que la fibre utilisée présente plusieurs avantages et peu d'inconvénients récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau I-02 : Résumé des avantages et inconvénients des fibres et charges végétales [12].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Faible densité • Biodégradabilité • Propriétés mécaniques élevés (résistance et rigidité) • Demande peu d'énergie • Matière première renouvelable avec un caractère écologique Pas d'irritation lors de la manipulation Séparation plus facile 	<ul style="list-style-type: none"> • A cause de leur caractère hydrophile et polaire, elles sont incompatibles avec les polymères apolaires Leur température de dégradation (200°C) rend ça transformation difficile • Absorption de l'eau • Nécessite de traitement à certains risques (moisissures par exemple) Peu d'adhérence fibre-matrice.
<ul style="list-style-type: none"> • Disponibilité • Non abrasive vis-à-vis du matériel de transformation Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> • Qualité variable la provenance, la date de récolte...) • Mauvaise tenue en vieillissement (blanchiment, odeurs)
	La faible résistance à l'humidité conduit au gonflement

I.3. Généralités sur les fibres végétales

L'utilisation des fibres naturelles et en particulier de fibres végétales comme renfort de matériaux composites, présente deux principaux avantages. Tout d'abord, ces fibres sont largement disponibles à faible coût et leur utilisation en construction constitue de nouveaux débouchés pour les matières agricoles. D'autre part, la valorisation des fibres végétales permet la réduction des impacts environnementaux par rapport aux composites conventionnels puisque ce sont des matières premières renouvelables, biodégradables, neutres vis-à-vis des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) et demandant peu d'énergie pour être produites. Dans les pays peu industrialisés, les fibres végétales constituent donc une alternative à faible coût économique et surtout écologique aux fibres synthétiques conventionnelles (fibres métalliques, minérales ou polymériques) [13].

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères et les matériaux composites

I.3.1. Définition

Les fibres végétales sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques. Chaque fibre se présente sous la forme d'un composite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant un élément structurant très rigide qui est la cellulose [14].

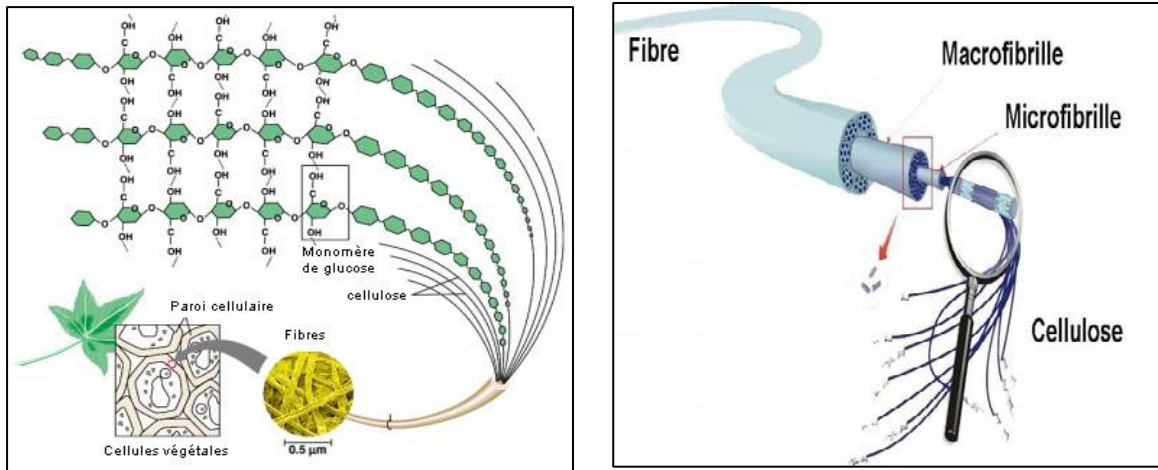


Figure I.3. Structure d'une fibre végétale. [15]

I.3.2. Classification des fibres végétales

Il existe plusieurs critères de différenciation des fibres :

I.3.2.1 Selon l'organe de la plante dont elles sont issues

Nous pouvons subdiviser les fibres végétales en 5 groupes selon leur origine (Schéma I.2). Les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok), les fibres libériennes extraites de liber de plantes (lin, chanvre, jute, ramie), les fibres extraites de feuilles (sisal, abaca), d'enveloppes de fruits (noix de coco) ou les fibres dures extraites des tiges de plantes (bambou, alfa). [16, 17].

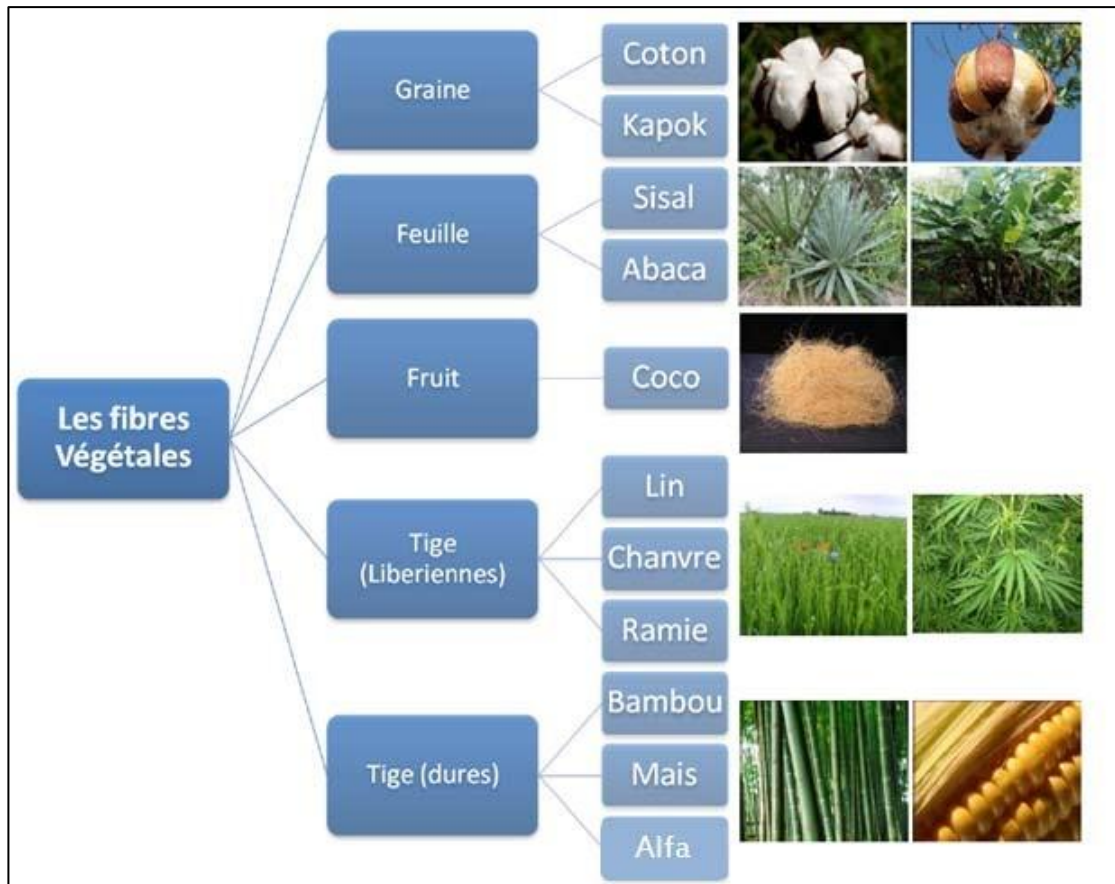


Figure I.4. Classification des fibres végétales selon l'origine [16].

I.3.2.2. Selon leur teneur en cellulose, en hémicellulose et en lignine

On peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigides) provenant de matériels ligneux tels que le bois d'œuvre, les résidus de l'industrie du bois et les fibres non ligneuses (douces, souples), issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que le kénaf, le chanvre, le sisal, le jute et le lin [16,17].

I.3.2.3. Selon leur longueur

Les fibres végétales peuvent être groupées en deux catégories : fibres longues, dites libériennes, provenant des tiges et d'écorce de tiges de plantes annuelles. Elles sont douces, tandis que les fibres longues issues de feuilles ou de troncs d'arbre sont plus dures et plus rigides à cause de leur richesse en lignine. Les fibres courtes ou étoupes qui sont associées aux fibres longues [18].

I.4. Composition chimique des fibres végétales

La composition chimique des fibres végétales varie selon la nature des fibres, et comporte principalement la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine (Tableau I.03). Les

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères et les matériaux composites

propriétés de chaque constituant contribuent à la propriété globale de la fibre. L'hémicellulose est responsable de la biodégradation, l'absorption d'humidité, et la dégradation thermique de la fibre. La lignine, thermiquement plus stable, est le responsable de la dégradation par les ultraviolets (UV) [19].

Tableau I.03 Composition chimique de quelques fibres végétales [20-22].

Fibres	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Lignine (%)
Genêt d'Espagne	44,5	16,3	13,3	18,5
Jute	70	14	2	18
Cotton	93	3	3	1
Lin	71	19	1	2
Ramie	75	15	2	1
Sisal	73	13	1	7
Alfa	45	24	-	24

I.4.1. La cellulose

La cellulose est un polymère de la famille des polysaccharides. Elle représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Cet homopolymère d'origine naturel est le constituant principal de la paroi cellulaire de nombreux végétaux avec une teneur variant de 15% à 99% [23].

I.4.1.1. Structure

La cellulose est un polysaccharide de la série β -D-glucanes. Ces biopolymères ont en commun la présence d'une liaison glycosidique de type β entre des maillons unitaires glucidiques qui ont généralement la conformation chaise 4C_1 [24]. La longueur du motif est d'environ 10,3 Å. Elle possède des hydroxyles (OH) libres sur les positions 2, 3, et 6. Les groupements terminaux de la cellulose sont des fonctions alcool et aldéhyde. [25]

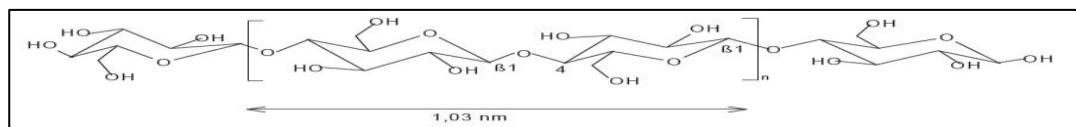


Figure I.5: Structure de la cellulose [25].

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères et les matériaux composites

I.4.1.2. Propriétés

Les propriétés de la cellulose utilisée pour les différentes applications varient beaucoup en fonction de la source et du traitement d'obtention selon le procédé de préparation (type de pâtes), ou du traitement ultérieur (obtention de la cellulose régénérée). En conséquence, les propriétés comme la cristallinité ou la porosité, qui influencent l'accessibilité et la réactivité de ces matériaux, varient en fonction de l'origine et du traitement de la cellulose [26].

I.4.1.3. Utilisation

La cellulose est une matière première industrielle importante. Les fibres de cellulose sont utilisées sous forme de fibres brutes pour la fabrication de pâte à papier. Elles sont également employées après transformation dans l'industrie chimique pour la fabrication de matières plastiques : celluloïd, cellophane, rhodoïd...ainsi que dans la fabrication de fibres textiles artificielles : viscose, lyocell, modal, rayonne. Les fibres de cellulose transformées sont, par ailleurs, utilisées comme précurseurs pour la production de fibres de carbone [23].

I.4.2. La lignine

La lignine est la seconde substance organique renouvelable la plus présente sur la terre après la cellulose sa proportion varie entre 15 et 30%. La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et des plantes et est peu sensible à la dégradation biologique. Elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires [25].

La lignine ou « les lignines » sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques dont la structure, dépendant de l'espèce végétal ; est indiquée sur le Schéma I.4: l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique [27].

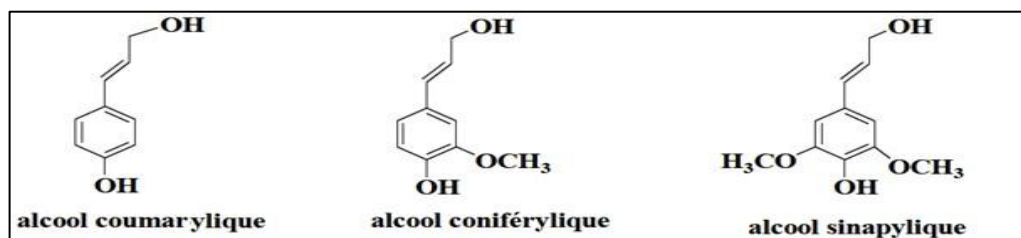


Figure I.6 : Représentation des trois unités composant de la lignine. [29]

I.4.3. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont, par définition, les polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce sont des polysaccharides amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques [24, 27].

Ils sont constitués d'une chaîne principale composée d'unités glucose liées en β (1-4) et de courtes chaînes latérales composées de xylose, galactose et fucose [25].

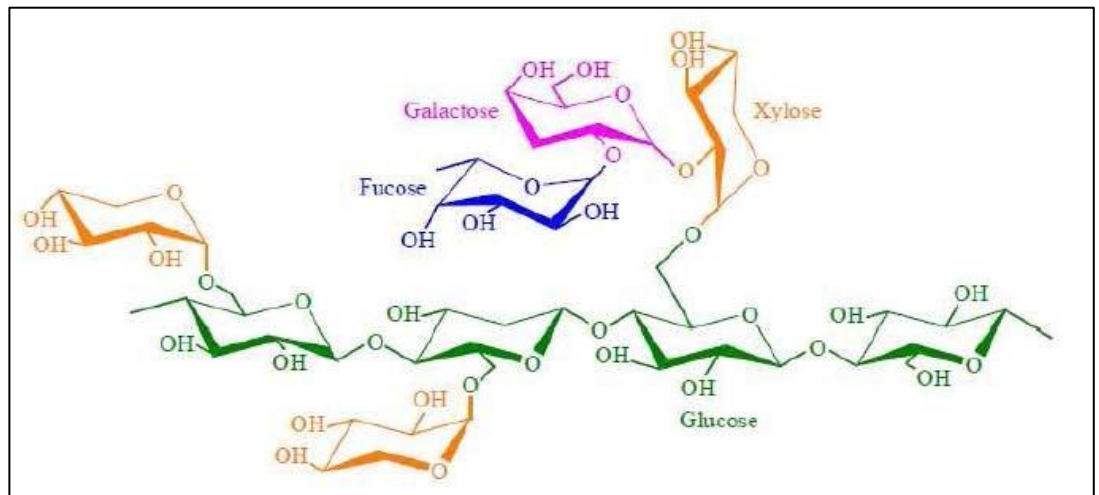


Figure I.7: Structure d'un type de xyloglucane [27].

I.4.4. Les pectines

Les substances pectiques sont des macromolécules de nature glucidique, d'origine exclusivement végétale, composée essentiellement d'acide galacturoniques [24]. Les pectines sont les composés les plus hydrophiles dans les fibres végétales en raison de la présence de groupes acide carboxylique [29].

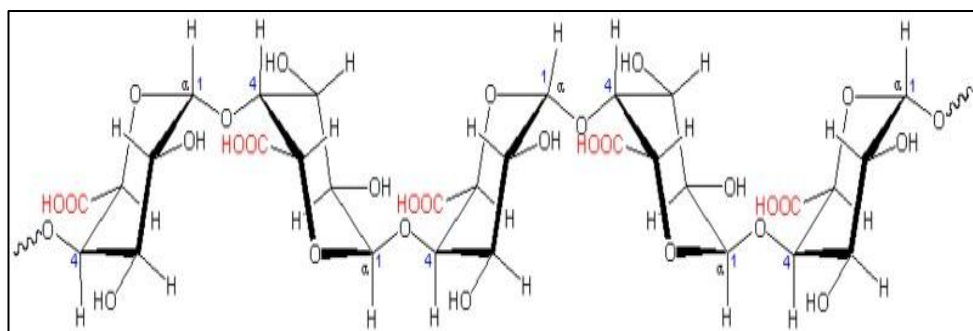


Figure I.8 Exemple de structure d'une chaîne de pectine (acide polygalacturonique) [29].

I.4.5. Les cires

Les cires sont des lipides qui se trouvent dans une fine couche à l'extérieur des tiges. Les cires ont plusieurs fonctions, comme la protection physique contre des conditions environnementales défavorables et des insectes. Les structures peuvent être très complexes, mais parmi les lipides les plus courants se trouvent les hydrocarbures, les esters de cire, les cétones, les alcools et les acides gras. La structure et la composition de la couche des cires peuvent varier tout au long de la plante et de la tige [30].

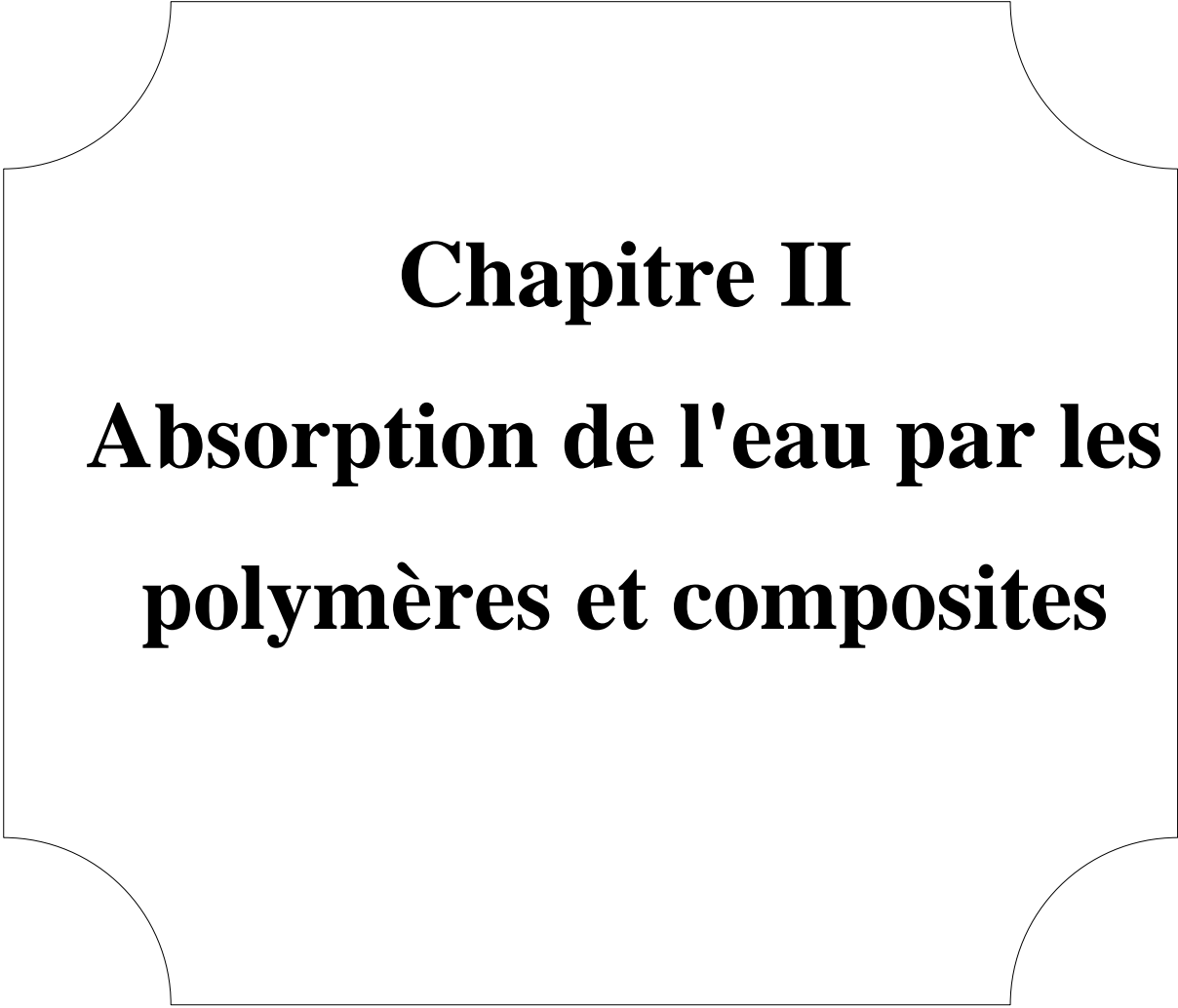
I.5. Avantages et inconvénients des fibres végétales

L'introduction de fibres végétales dans les matrices polymères peut apporter des avantages notoires par rapport aux fibres traditionnellement utilisées dans les composites (comme les fibres de verres) [31-33] :

- ✓ Faible densité ;
- ✓ Faible coût ou coût modéré ;
- ✓ Fibres renouvelables par culture ;
- ✓ Faible consommation d'énergie pour leur production ;
- ✓ Fibres biodégradables ;
- ✓ Propriétés spécifiques élevées ;

Les fibres végétales constituent une alternative intéressante aux fibres de verre et de carbone comme renfort de composites. En revanche, certains inconvénients peuvent être un frein au niveau des développements industriels ;

- ✓ Taux de reprise en eau important : risques de moisissures en l'absence de traitement biocide ;
- ✓ Mauvaise tenue au vieillissement ;
- ✓ Faible résistance thermique (200°C max) ;
- ✓ Pour des applications industrielles, demande une bonne gestion de stocks pour garantir une qualité constante ;



Chapitre II

**Absorption de l'eau par les
polymères et composites**

II.1. L'eau :

II.1.1 définition de l'eau

L'eau est une substance transparente, incolore et inodore. C'est le principal constituant des cours d'eau, des lacs, des mers et des océans, ainsi que les fluides de tous les êtres vivants, et c'est le composé chimique le plus répandu à la surface de la Terre. Une molécule d'eau se compose d'un atome d'oxygène central auquel deux atomes d'hydrogène sont liés de manière covalente aux deux extrémités de sorte que la formule chimique est H₂O. Aux conditions normales de pression et de température, l'eau est liquide ; Quant à l'état solide, il se forme au point de congélation, et on l'appelle glace ; Quant à l'état gazeux, il se forme au point d'ébullition, et on l'appelle vapeur d'eau[36].

II.1.2 Propriétés physiques et chimiques

Les propriétés chimiques et physiques de base de l'eau peuvent être énoncées sous la forme des points suivants:[37].

- L'eau est liquide à la pression et à la température ambiantes standard de 298,15 K (25 °C) et à une pression de 100 000 Pa (1 bar, 14,5 psi, 0,99 atmosphère), et elle est insipide et incolore lorsqu'elle est en petites quantités, mais elle prend une couleur bleue lors de l'augmentation de la profondeur des couches, et c'est une caractéristique de l'origine et de l'essence de l'eau, et est causée par l'absorption sélective dans le champ rouge du spectre

- Visible et la diffusion de la lumière blanche, tandis que la vapeur d'eau est essentiellement un gaz incolore.

- La structure moléculaire de l'eau est théoriquement formée de telle sorte que l'atome d'oxygène soit situé au centre d'une structure moléculaire tétraédrique dans laquelle les deux atomes d'hydrogène en plus des deux électrons (présents sur l'atome d'oxygène) sont situés aux coins du tétraèdre. Cependant, il est courant que la structure moléculaire de l'eau soit courbe et non linéaire, car l'angle de liaison H-O-H est de 104,45°. Cette valeur de l'angle de liaison est inférieure à la valeur régulière du tétraèdre 109,47, en raison du brouillage des paires d'électrons pour occuper la distance la plus éloignée possible les unes des autres selon la théorie de Vesper. La longueur de la liaison O-H dans la molécule d'eau est de 95,84 µm.

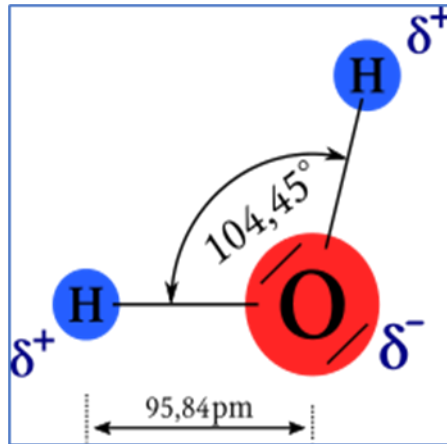


Figure II.1: La structure moléculaire de l'eau [37].

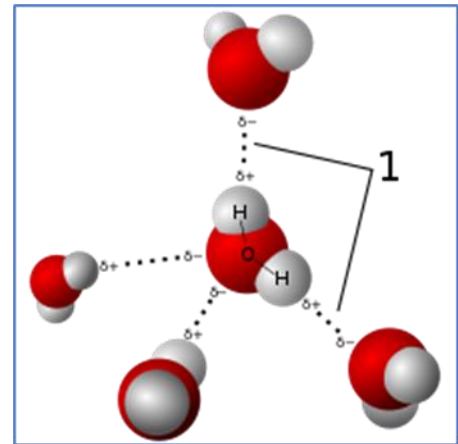


Figure II.2 : Une représentation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau [37].

II.2. Absorption De l'eau par les polymères

II.2.1. Classification des polymères :

Le Tableau II.1: Classification des polymères. [51, 41]

Polymère super absorbant	Polymère faible absorbant
Polyacrylate de sodium	PEEK, PPS ,PPSU ,PSU ,PEI ,PVDF
Polyacrylate de potassium	PET, PPE ,PP et PE.
Poly amide (nylon)	Les POM,PA12,PCetABS

II.2.2. Relations structure-diffusivité et structure-solubilité :

II.2.2.1. Diffusion de l'eau dans les polymères :

La diffusion de l'eau dans les polymères est généralement étudiée à partir de mesures de la masse d'échantillons au cours de l'absorption d'eau ou des adsorptions. Les mesures IR permettent également d'étudier la diffusion de l'eau dans les polymères mais elles ne fournissent aucun renseignement particulier sur les mécanismes de diffusion, et sont exploitées comme les mesures gravimétriques auxquelles elles sont souvent liées par la loi de Beer-Lambert. [35]

II.2.2.2. Absorption de l'eau dans les polymères [35].

Le Tableau II.2 rapporte les teneurs massiques d'eau w qui sont absorbées par différents types de polymères en fonction des conditions d'expériences (température T et humidité relative HR).

CHAPITRE II : Absorption de l'eau par les polymères et composites

Tableau II.2. Teneurs massiques en eau w de polymères en fonction de leurs conditions d'expositions en température T et en humidité relative HR . [35]

Polymère	T /°C	%HR	w /%	Polymère	T /°C	%HR	w /%
PE	23	Amb.	0,00	PEI	20	100	1,4
PDMS	30	70	0,04	BPDA-ODA	25	100	1,5
PC	24	49	0,15	PMA	30	92	1,9
PAN	23	50	0,2	Nylon 6,10	23	100	3,1
PEEK	35	100	0,4	PMDA-PDA	25	100	5,8
PET	25	100	0,7	Nylon 6,6	23	100	7,2
PVC	23	100	1,2	PVA	Amb.	100	Soluble
PMMA	20	100	1,3				

Le comportement des polymères vis-à-vis de l'eau peut être totalement différent. Le polyéthylène n'absorbe quasiment pas d'eau alors que le poly (vinylalcool) est soluble dans l'eau. De même, les quantités absorbées peuvent considérablement varier dans une même famille de polymère comme nous pouvons le voir dans la famille des polyimides avec le PEI et le PMDA-PDA dans le Tableau II.2 [35].

II.2.2.3. Phénoménologie de l'absorption d'eau

Si la phase cristalline d'un polymère peut être détruite par l'eau et que de l'eau peut interagir à la surface de cristaux, il est généralement admis que l'absorption d'eau se passe dans la phase amorphe d'un polymère [35].

II.2.2.4. Quantification de l'absorption d'eau

Il est tout d'abord possible d'imaginer une relation entre le volume libre dans le polymère et la solubilité de l'eau. Toutefois, cette hypothèse est invalidée par l'hydrophobie de matériaux ayant un grand volume libre comme les hydrocarbures. De plus, Schult et al. montrent sur des polysulfones que la solubilité de l'eau décroît quand la fraction de volume libre (FFV) du polymère augmente Cette approche ignore les interactions eau-polymère qui ont été mises en évidence ci-dessus par les différentes techniques d'analyse sur les systèmes hydratés.[35]

II.3. Mécanisme d'absorption d'eau par les polymères et les composites

II.3.1. Phénomènes de transport de l'humidité dans les polymères et les composites.

Les phénomènes de transport de l'humidité sont, en partie, liés au « volume libre » de taille moléculaire dans la structure du polymère et, pour une autre partie à l'affinité polymère-eau. Le volume libre est constitué d'une agglomération de micro-volumes pas nécessairement connexes. Le volume libre disponible dépend de la structure du polymère, de sa morphologie, de la densité de la réticulation, de la rigidité des chaînes moléculaires ainsi que de leur capacité à former des assemblages compacts en phase amorphe. Le volume libre dépend également de la pression externe imposée au polymère[45].

L'affinité du polymère avec l'eau est liée à la présence de sites hydrophiles spécifiques le long des chaînes de polymère, qui créent des forces d'attraction entre le polymère et les molécules d'eau. L'existence de ces sites a pu être mise en évidence par des analyses réalisées en RMN du solide. Il existe donc deux mécanismes de diffusion de l'humidité au sein des polymères : sous forme d'eau libre dans le volume libre et sous forme d'eau liée aux groupes hydrophiles. Ces deux mécanismes de diffusion de l'humidité peuvent entrer en compétition, comme le montrent les travaux de Nogueira et al[44].

Dans certains polymères, l'eau peut se trouver à la fois sous la forme de clusters et à l'état gazeux, tandis que dans d'autres, seule la phase gazeuse a été observée. Ce dernier cas semble prévaloir dans les polymères hydrophobes[42].

II.3.2. Le transport de l'humidité par le volume libre

Le comportement de l'eau dans les polymères est un cas spécifique, du fait de la nature de la molécule d'eau. En effet, cette molécule est relativement petite et montre une forte tendance à former des liaisons hydrogènes dans ses propres états solides et liquides, de même qu'avec d'autres groupes polaires.

Les interactions eau polymère à l'origine des phénomènes d'absorption d'humidité et de leurs conséquences sont notablement complexes, comme le résumant Ennis et Karasz.

Historiquement, le phénomène d'absorption d'humidité par les polymères a tout d'abord été relié à l'existence d'une certaine fraction de volume libre au sein de ce type de matériau.

Le volume libre correspond, par définition, à la différence entre le volume spécifique (macroscopique) du polymère et le volume réellement occupé par les molécules qui le

CHAPITRE II : Absorption de l'eau par les polymères et composites

constituent. Si les polymères denses sont dépourvus de macro-porosités, il s'y produit cependant, du fait de l'agitation thermique, des mouvements de certaines portions des chaînes carbonées, relativement les unes par rapport aux autres.

Ces mouvements génèrent, de manière temporaire, des espaces à l'intérieur du volume de la composite, censés permettre à des molécules de diffuser dans la matière, d'un bord à l'autre d'un élément de structure. La taille et la forme des cavités produites par l'agitation thermique dans les polymères contrôlerait à la fois la vitesse de diffusion des gaz ainsi que les propriétés de perméation de ces derniers. Ces micro-cavités, ainsi que les irrégularités d'empilement constituent en fait le volume libre » du matériau [38].

II.3.3. L'affinité eau – polymère et la diffusion de l'humidité

Ces approches se justifient sur la base de caractérisations par des méthodes spectroscopiques. Des techniques comme la Résonance Magnétique des Neutrons ou la spectroscopie infrarouge indiquent, en effet, que les molécules d'eau ne sont pas distribuées de manière aléatoire dans les polymères, ni concentrées au niveau de leurs défauts structurels, mais qu'elles formeraient plutôt des liaisons hydrogène avec le réseau de chaînes carbonées du polymère. Il a été suggéré ces sites sont concentrés autour des nœuds de réticulation Il s'ensuit, que les interactions eau-polymère seraient liées à la densité de réticulation de celui-ci [48].

II.3.4. Lois de diffusion de l'humidité dans les polymères et les composites à matrice polymère–introduction

Certains matériaux polymères et leurs composites, lorsqu'ils sont placés dans un environnement humide (humidité relative ou immersion), sont capables d'absorber une certaine quantité d'eau. L'absorption de l'humidité au sein d'un matériau hydrophile est principalement caractérisée par deux grandeurs: [43].

1) La capacité maximale d'absorption d'humidité C^∞ , qui correspond à la teneur en eau, que le matériau peut absorber, dans des conditions environnementales données, à la saturation du processus de diffusion.

2) Le coefficient de diffusion D , qui traduit la vitesse à laquelle l'eau pénètre dans le matériau.

II.3.5. La capacité maximale d'absorption d'humidité et les isothermes d'absorption

La capacité maximale d'absorption d'humidité C^∞ dépend du matériau à l'intérieur duquel l'eau pénètre. Ainsi cette quantité est-elle, par exemple, souvent indépendante de la

CHAPITRE II : Absorption de l'eau par les polymères et composites

température dans le cas des résines époxy, alors que cette propriété augmente avec la température dans des échantillons de bois[40].

L'isotherme de sorption est la courbe, qui relie la capacité maximale d'absorption d'humidité à l'humidité relative du milieu ambiant, à température constante. L'humidité relative correspond au taux d'humidité contenu dans l'atmosphère. Cette grandeur est définie, à une température donnée, comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau p_e et la pression de vapeur saturante p_{sat} :

$$HR = 100 \times \frac{p_e}{p_{sat}} \quad (II.1)$$

L'isotherme de sorption, qui est en premier temps caractérisée expérimentalement, peut, dans un second temps, être prédite par l'intermédiaire de plusieurs modèles : les lois de sorptions. La plus simple des lois de sorption relie linéairement la capacité maximale d'absorption d'humidité à l'humidité relative par l'intermédiaire de la solubilité S :[11]

$$C^\infty = Sp_e \quad (II.2)$$

De nombreux matériaux composites à matrices thermodurcissables faiblement hydrophiles suivent plutôt une loi de sorption non linéaire dérivée de la loi de Henry. Cette loi, historiquement identifiée par Shen et Springer a reçu ses lettres de noblesse dans le cadre de travaux ultérieurs, notamment. Elle s'écrit :

$$C^\infty = aHR^b \quad (II.3)$$

Où a et b sont deux constantes qui dépendent du matériau.

Un autre modèle décrivant l'évolution de la capacité maximale d'absorption en fonction de l'humidité relative est la loi de Langmuir. Ce de-ci est particulièrement bien adaptée dans le cas où l'absorption d'eau par le matériau est le résultat de la compétition entre les molécules, qui se fixent sur des surfaces libres, et les molécules, qui en repartent[45].

La loi de Langmuir s'applique, par exemple, non seulement à des matériaux poreux, mais aussi à certaines résines époxy, comme l'ont montré Glaskova et al. en 2007. Cette loi de sorption s'écrit :

$$C^\infty = \frac{ap_e}{1+bp_e} \quad (II.4)$$

Où a correspond à la concentration en sites spécifiques dans le matériau et b à la constante d'affinité du matériau avec l'eau[44].

Dans le cas des matériaux présentant une structure hétérogène, les isothermes d'absorption présentent, en général, une allure sigmoïdale. Cette allure est le résultat d'une

CHAPITRE II : Absorption de l'eau par les polymères et composites

combinaison de différents modes de sorption. Le modèle de Park, qui prend en compte l'association de 3 mécanismes différents, s'est révélé être bien adapté pour décrire ce type de courbes. Les 3 mécanismes pris en compte sont 1) la loi de Henry (absorption non spécifique), 2) une loi de Langmuir (absorption sur des sites hydrophiles) et 3) une loi permettant de modéliser un phénomène d'agglomération des molécules d'eau. La loi de sorption s'écrit donc en utilisant les relations (II.2) et (II.4) :

$$C^\infty = \frac{ap_e}{1+bp_e} + Sp_e + k_a p_e^n \quad (\text{II.5})$$

Avec k_a , un coefficient correspondant à la constante d'équilibre du phénomène d'agglomération, tandis que n est relié à la taille des agrégats. [39]

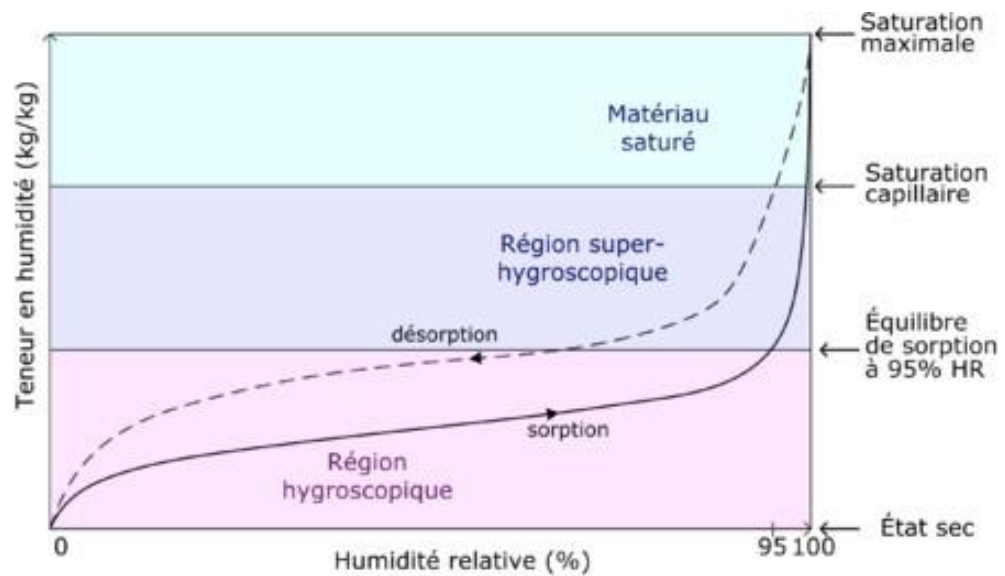


Figure II.3. Allure générale des isothermes de sorption dans un milieu poreux ; mise en évidence des effets d'hystérésis en sorption– désorption [39].

II.3.6. Les cinétiques de diffusion

Lors d'essais de sorption, les échantillons sont placés dans différents environnements humides caractérisés par leur humidité relative. On peut également les placer en immersion dans de l'eau distillée, de l'eau de mer synthétique ou non. On suit alors l'évolution de la teneur en eau dans le matériau. Cette grandeur correspond à la fraction massique d'eau rapportée à la masse du matériau. Elle est notée $C_{glob}(t)$ [46].

$$C_{glob}(t) = (m(t) - m_0) / m_0 \quad (\text{II.6})$$

L'évolution de la fraction massique d'eau contenue dans l'échantillon, ou teneur en eau, est le plus souvent obtenue par une méthode de suivi gravimétrique. Cette méthode consiste à peser, à intervalles périodiques, un échantillon soumis à des conditions de vieillissement humide. La

CHAPITRE II : Absorption de l'eau par les polymères et composites

différence entre la masse à l'instant t , (t) , et la masse initiale, m_0 , correspond à la masse d'eau absorbée.

Suite à l'analyse combinée de très nombreuses données expérimentales, Weitsman en 2012 est parvenu à définir 6 grandes familles de cinétiques de diffusion[46].

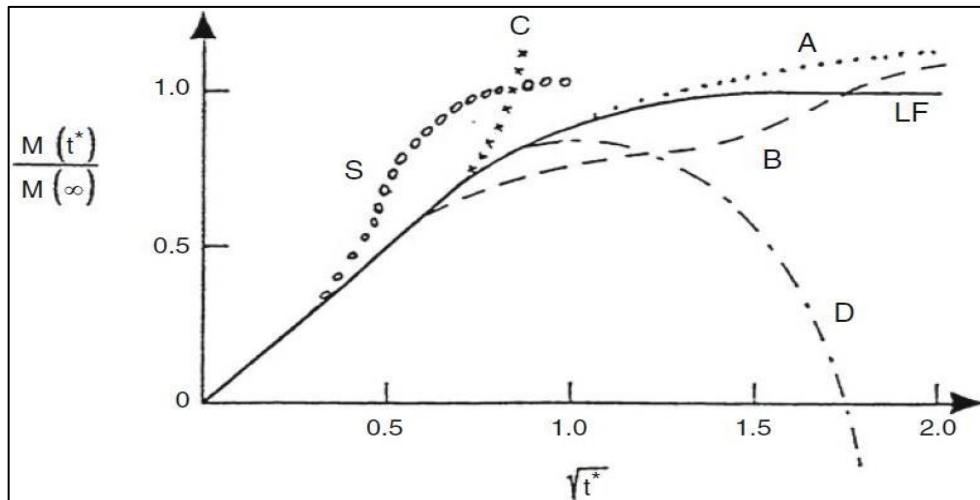


Figure II.4. Courbes représentatives des 6 grands types de cinétiques de diffusion de l'humidité observées expérimentalement sur des polymères et des composites à matrice polymère. La courbe pleine, repérée par l'acronyme LF correspond au comportement Linéaire Fickien. D'après Weitsman.

Sur cette figure, les courbes A et B correspondent à des comportements observés sur des polymères ainsi que sur des composites. La cinétique A présente un écart au comportement fickien typique dans les cas où la reprise en eau n'atteint jamais un état d'équilibre. Cette famille de cinétiques peut être modélisée par une approche à deux phases. On pensera notamment à interpréter ce type de résultat en s'appuyant sur un modèle de Langmuir. La cinétique B montre la caractéristique remarquable de présenter un double plateau de diffusion. Ce type de comportement peut être simulé par l'intermédiaire d'un modèle de Fickien deux étapes. D'après Weitsman, les allures A et B correspondent à des anomalies de diffusion accompagnant habituellement des effets de couplage habituellement réversibles par désorption[43].

Les données représentées par les courbes C et D sont le plus souvent observées sur des composites (ce qui exclut habituellement les résines pures). La cinétique de type C correspond à un cas où la teneur en eau croît rapidement. Ce type de comportement diffusif s'accompagne habituellement d'un phénomène d'endommagement, qui s'amplifie au cours du temps. Ceci conduit, entre autres, à de grandes déformations, voire même à la rupture de l'échantillon ont

CHAPITRE II : Absorption de l'eau par les polymères et composites

étudié. Quant à la courbe D, celle-ci est habituellement associée à une décomposition du matériau, qui prend son origine dans des phénomènes chimiques et/ou physiques [46].

La cinétique de type S correspondrait, d'après la littérature, au cas particulier où le front de diffusion est mobile [47].

II.3.7 Le coefficient de diffusion

La loi de diffusion d'un matériau. Une deuxième caractéristique fondamentale du comportement diffusif des composites est la vitesse apparente du processus en régime transitoire. Que la diffusion soit simplement fickienne ou suive plutôt une cinétique de Langmuir cela revient toujours à définir un ou plusieurs coefficients de diffusion de l'humidité, pour les molécules participant librement au processus. Ces coefficients de diffusion dépendent fortement de la température, selon des lois arrhéniennes]. D'après la littérature, la diffusivité serait d'autant plus grande que le polymère présente peu de sites polaires. Inversement, d'après les mêmes auteurs, la dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la température augmenterait avec la densité de sites polaires. Quelques rares données indiquent que la diffusivité pourrait également dépendre de la teneur en eau [48].

II.4 Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères et composites

II.4.1 Les effets réversibles

II.4.1.1 Chute de la température de transition vitreuse

La transition vitreuse est une transformation réversible se produisant dans les matériaux amorphes ainsi que dans les régions amorphes de matériaux semi-cristallins. Cette transformation fait passer le matériau d'un état dur et relativement cassant à un état fondu ou caoutchouteux. La température de transition vitreuse, à laquelle se produit la transformation décrite ci-dessus, peut être modifiée par l'absorption d'humidité. Plusieurs auteurs rapportent une chute linéaire, relativement importante de la Tg, allant d'environ 10 à 30°C par pourcent massique d'eau, dans certaines résines, notamment des systèmes époxydes. Un comportement semblable a également été observé lors de la caractérisation de polyamides [48].

II.4.1.2 Chute des modules – phénomène de plastification du réseau polymère

L'absorption d'eau a des conséquences notables sur les propriétés des polymères. En effet, les molécules d'eau sont susceptibles de briser les liaisons secondaires H-H qui se forment entre les groupements polaires portés par des chaînes macromoléculaires voisines.

CHAPITRE II : Absorption de l'eau par les polymères et composites

Ceci entraîne un accroissement de la mobilité moléculaire et, par suite, une diminution de la rigidité. Cet assouplissement réversible du matériau, induit par la présence d'eau, est qualifié de plastification. La figure (Fig. II.5) ci-dessous donne une représentation graphique mécanistique du phénomène de plastification.

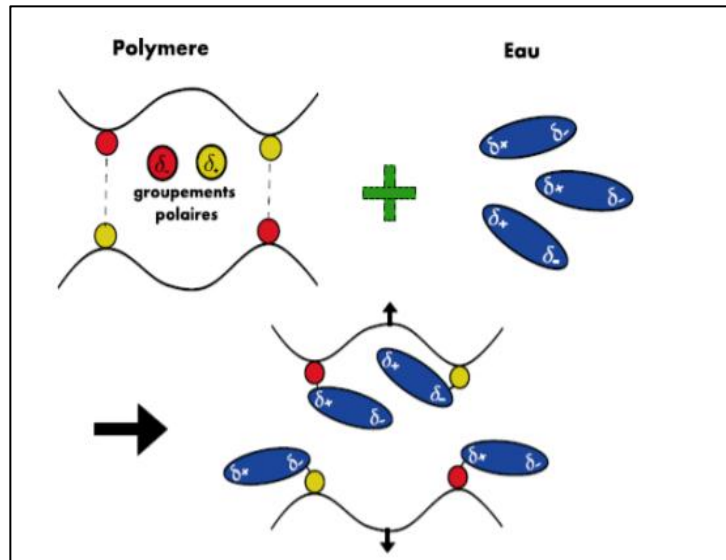


Figure II.5. Représentation simplifiée du phénomène de plastification [48].

La plastification est l'un des effets majeurs induits par la présence d'eau dans les polymères et composites.

Ce phénomène est illustré par la figure (Fig. II.9), où on a représenté la chute du module de flexion observée à saturation du processus de diffusion, en fonction du taux d'humidité relative du milieu ambiant, pour différentes familles de polyamides. Encore une fois, on remarque que le caractère hydrophile du matériau est un facteur d'influence majeur. Ainsi le phénomène de plastification est-il d'autant plus prononcé que le matériau est hydrophile. On soulignera l'évolution quasi-linéaire du module de flexion des polyamides les moins hydrophiles (PA 11 et PA 12), en fonction du taux d'humidité relative. A contrario, la chute du module de flexion de polyamides hydrophiles comme le PA 6 et le PA 6-6 présente de fortes non-linéarités.

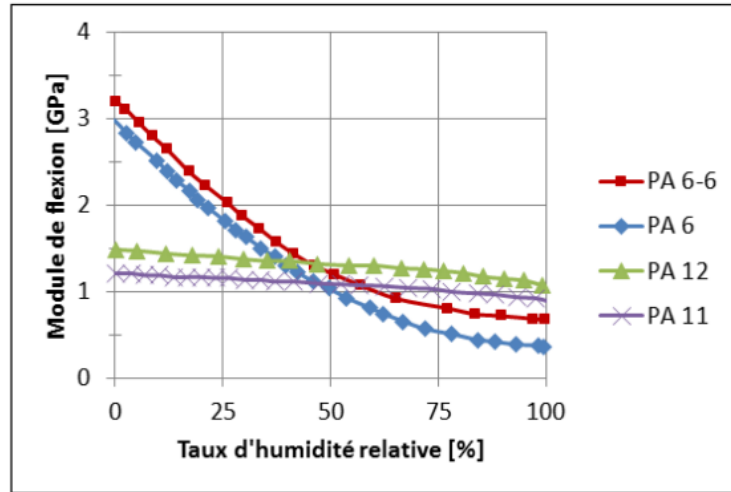


Figure II.6. Effet d'un environnement humide sur le module de flexion de polyamides, à saturation du processus de diffusion, d'après [48].

II.4.1.3 Gonflement hygroscopique (local et global)

Conjointement au phénomène de diffusion, on peut observer une variation du volume de l'échantillon qui s'explique par un gonflement du matériau. Ce gonflement est caractérisé par une déformation volumique dite hygroscopique \mathcal{E}^h .

Dans un cadre très général \mathcal{E}^h est définie par :

$$\mathcal{E}^h(x, t) = \beta^h(x, t) h(c(x, t))$$

où $\beta^h(x, t)$ est le tenseur des coefficients d'expansion hygroscopique d'ordre deux. C'est l'homologue de α , tenseur des coefficients d'expansion ou de dilatation thermique, dans les problèmes de thermique. La fonction $h(c(x, t))$ est dépendante de la teneur locale $c(x, t)$ et est à définir pour que les simulations soient en adéquation avec les données expérimentales [48].

β^h est constant dans le temps.

II.4.1.4 Sorption et désorption : effets d'hystérésis

Certains travaux montrent que le comportement diffusif d'un polymère peut présenter une hystérésis lors de cycles de sorption-désorption (voir Fig. II.7). En pratique, cela se traduit par l'existence de coefficients de diffusion significativement différents selon que l'eau est absorbée ou désorbée par le matériau. De tels résultats sont compatibles avec l'idée, déjà évoquée par ailleurs, d'une dépendance des coefficients de diffusion vis-à-vis de la teneur en eau [49].

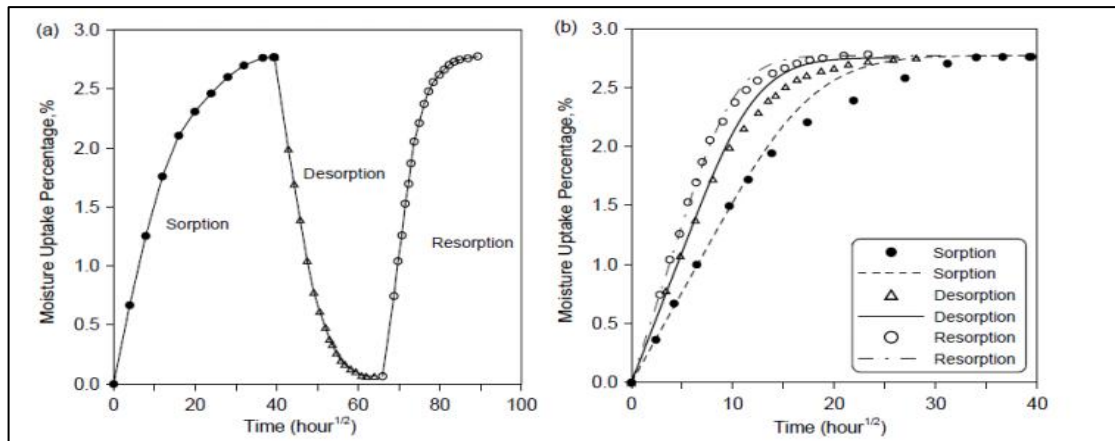


Figure II.7. Cinétiques de diffusion expérimentales en sorption-désorption-résorption d'un échantillon de résine époxy de 2 mm d'épaisseur (les marques représentent les points expérimentaux, les courbes les simulations numériques) [49].

II.4.2 Effets irréversibles induits par la présence d'eau

II.4.2.1 Le vieillissement chimique en présence d'eau : phénomènes d'hydrolyse

En présence d'eau, de nombreux polymères subissent des phénomènes d'hydrolyse. C'est le cas, notamment, de certains polyamides. La dégradation par hydrolyse joue un rôle dans le vieillissement chimique des polymères si les réactions d'hydrolyse constituent une réaction potentielle déterminante dans la rupture de liaisons chimiques, comme c'est le cas principalement chez les polyesters et les polycarbonates. L'attaque par de l'eau pure peut être rapide si la température est suffisamment élevée. L'attaque par des acides dépend de la force de l'acide et de la température. La dégradation sous l'effet de substances basiques dépend beaucoup de sa capacité à pénétrer en profondeur au sein du polymère. L'ammoniac et les amines peuvent ainsi causer beaucoup plus de dégradations que la soude caustique, qui attaque principalement la surface. Les régions amorphes sont attaquées en premier et le plus rapidement, mais les régions cristallines ne restent pas intactes.

Le vieillissement chimique de polymères de type époxy subissant des cycles de sorption/désorption a été suivi par des méthodes de spectroscopie infrarouge. Ces travaux montrent que des groupes fonctionnels anhydrides résiduels peuvent subir une hydrolyse réversible en présence d'eau. Il se forme en effet des diacides susceptibles de se retransformer en anhydride lorsque la teneur en eau diminue. Cependant, ce phénomène réversible ne s'observe pas exclusivement en pratique. Les produits de la réaction d'hydrolyse peuvent en effet ensuite être lixiviés. Les molécules de diacide diffusant hors du réseau polymère, la

CHAPITRE II : Absorption de l'eau par les polymères et composites

transformation devient irréversible. Ces phénomènes peuvent être déduits d'une interprétation fine des spectres infrarouge obtenus lors de cycles sorption-désorption [50].

II.4.2.2 Chute des résistances limites

A l'instar des rigidités, les résistances limites peuvent varier suite à l'exposition à un environnement humide. Les contraintes ultimes ont tendance à diminuer suite à l'absorption d'humidité et à augmenter en désorption. Le phénomène est partiellement réversible [46].

II.4.2.3 Endommagement

Les contraintes mécaniques engendrées par le gonflement contrarié de la résine peuvent avoir des conséquences néfastes pour la bonne tenue mécanique du matériau composite et donc sur la durée de vie de la structure. Il a été montré qu'après avoir subi un vieillissement humide en immersion, arracher une fibre de la matrice d'un composite nécessitait une force moitié moindre que pour un échantillon sec. Cette dégradation peut conduire à la décohésion et à la formation d'une zone de vide autour des fibres. Ces zones deviennent des canaux de diffusion privilégiés. La diffusion longitudinale (le long des fibres de renfort) permet à l'eau d'atteindre le cœur de la structure bien plus rapidement qu'avec une diffusion transverse (dans l'épaisseur) [48].

Chapitre III :
Exposé de quelques
Travaux de recherches

III.1. Travaux de Christos J. et all : [51].

La pénétration de l'eau dans les matériaux composites de différentes résistances interfaciales a été étudiée et expliquée comme le résultat de deux processus parallèles. Une méthode analytique basée sur une adaptation de l'approche de la théorie des volumes libres est proposée pour estimer le relâchement naissant et toute autre relaxation interfaciale causée par l'eau absorption dans les matériaux composites. Les données d'absorption d'eau recueillies au cours des cycles d'absorption sont rapportées dans le tableau 3. On observe ce revêtement de fibre de silane (SI) fournit une eau bien super protégée contre l'absorption que le PDMS ou une fibre propre.

Tableau III.01. Coefficients de diffusion d'eau dans le composite pendant quatre cycles de sorption consécutifs à 35°C.

	Cast Polyester	Silane-treated	Clean fabrics	PDMS-coated
Première sorption	1.36	3.27	18.5	4.67
Deuxième sorption	1.46	9.09	66.4	7.16
Quatrième sorption	1.49	17.5	37.3	8.27
Troisième sorption	1.65	24.1	57.9	5.94

III.2. Travaux de Suhara et all : [52].

Cette étude vise à étudier l'absorption d'humidité des composites thermoplastiques renforcés de fibres de chanvre courtes et d'hybrides de chanvre-verre afin d'étudier leur adéquation aux applications extérieures .

Les propriétés d'absorption d'eau et son effet sur les propriétés de traction des composites de chanvre et de polypropylène hybride chanvre/fibre de verre (PP) préparés par un procédé de moulage par injection ont été étudiés.

L'effet de l'absorption d'eau sur les propriétés de traction des composites a montré qu'il y a une réduction significative de la résistance et de la rigidité. ; cependant, une récupération complète des propriétés n'a pas été obtenue. Cela indique que l'absorption d'eau n'est pas un processus physique et que des dommages permanents sont survenus au composite après le vieillissement.

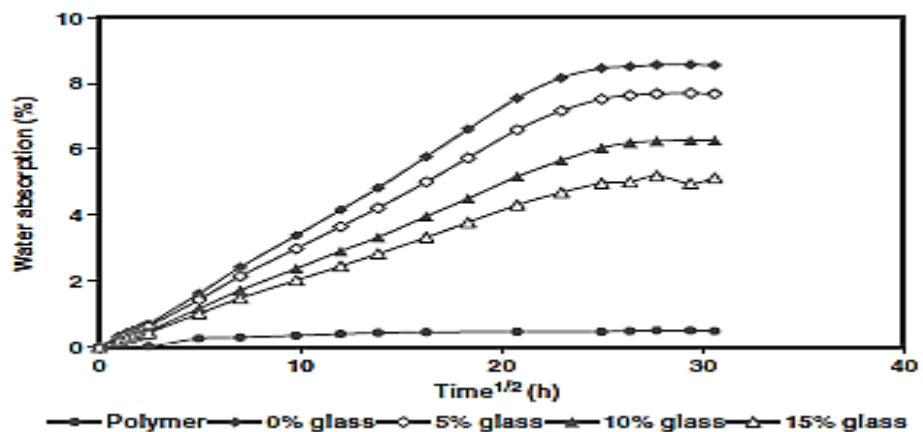


Figure III.1: Courbes d'absorption d'eau des composites de fibres de chanvre avec différentes teneurs en fibres de verre à 40 C.

III.3. Travaux de M. K. Gupta et R. Singh : [53].

Dans le présent travail, un nouveau traitement physique (revêtement PLA) des fibres de sisal et son influence sur l'absorption d'eau, Comportement d'absorption d'eau Le comportement d'absorption d'eau des composites de sisal a été étudié. Les spécimens ont été immergés dans l'eau distillée à 30 °C pour étudier la cinétique du comportement d'absorption d'eau.

Les échantillons ont été prélevés périodiquement et pesés immédiatement, après avoir essuyé les particules d'eau de la surface de l'échantillon à l'aide d'un chiffon en coton sec et propre. Le poids de l'échantillon avant et après absorption a été déterminé à l'aide d'une balance électronique avec une précision de 10⁻⁴ g. Le pourcentage d'eau

Il a été rapporté que les composites de sisal revêtus de PLA présentaient les meilleures performances en termes d'absorption d'eau, de propriétés mécaniques et mécaniques dynamiques que les composites de sisal pur et de sisal traité aux alcalis. Il y avait 33 %, 49 %, 48 % et 27 % d'amélioration de la résistance à l'eau, de la résistance à la traction, de la résistance à la flexion et de la résistance aux chocs, respectivement.

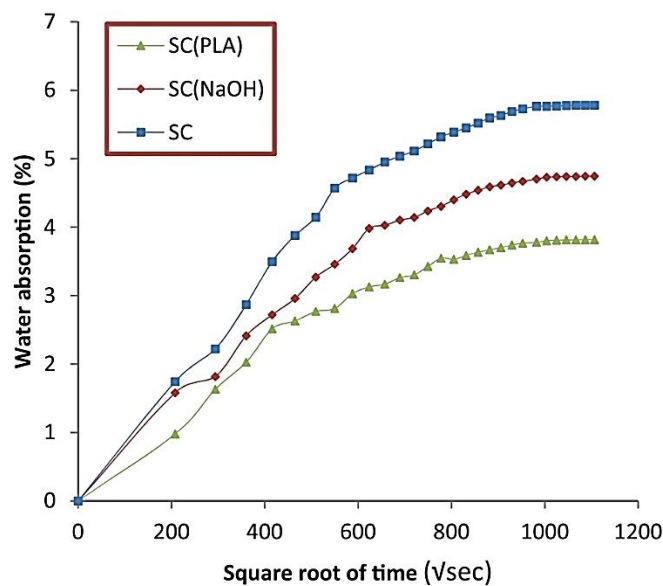


Figure III.2: Absorption d'eau (%) par rapport à la racine carrée du temps graphique des composites de sisal traités et non traités.

III.4. Travaux de M. J. Halimatul et all : [54]

L'influence de l'ajout de 10, 20, 30, 40 et 50 % en poids de particules de palmier à sucre (SPP) sur les propriétés d'absorption d'eau des films composites thermoplastiques de biopolymère d'amidon de sagou a été étudiée.

Les charges ont été agitées mécaniquement avec des mélanges d'amidon de sagou thermoplastique pendant 30 minutes à 80°C. Les films préparés ont ensuite été caractérisés pour l'absorption d'eau et la solubilité dans l'eau.

Le SPP réduit avec succès l'absorption d'eau et augmente ainsi les propriétés de barrière du composite de biopolymère d'amidon de sagou thermoplastique contre la pénétration de l'eau, résultant en des films biocomposites plus durables

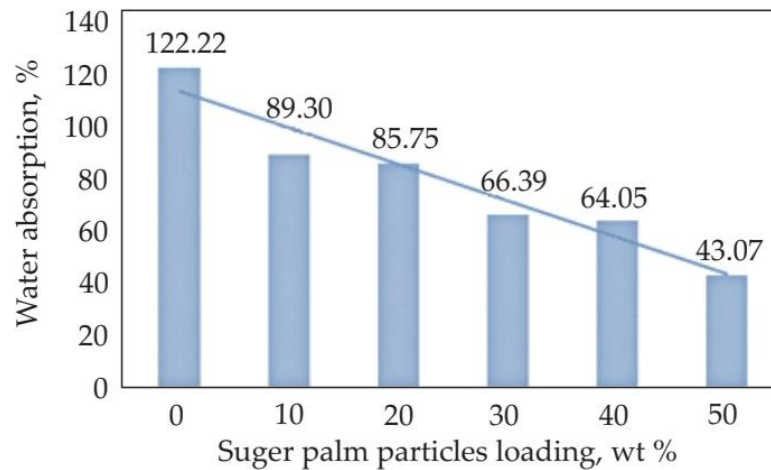


Figure III.3: Capacité d'absorption d'eau du composite de fibres d'herbe TPCS/cogon.

III.5. Travaux de Ridhwan et all : [55].

Le but de cette étude est d'étudier les caractéristiques de l'absorption d'eau et des propriétés physiques d'un bio composite d'amidon de manioc thermoplastique renforcé de fibres d'herbe de Cogon.

Initialement, le mélange de TPCS et de CGF est préparé par pré-mélange à l'aide d'un mélangeur à grande vitesse à 3000 rpm pendant 12 min. Ensuite, les composites thermoplastiques ont été pressés à 160°C pendant 35 min en utilisant une machine de moulage par compression.

Les composites ont été caractérisés pour leur teneur en humidité, leur absorption d'eau, leur gonflement en épaisseur et leurs caractéristiques de solubilité dans l'eau.

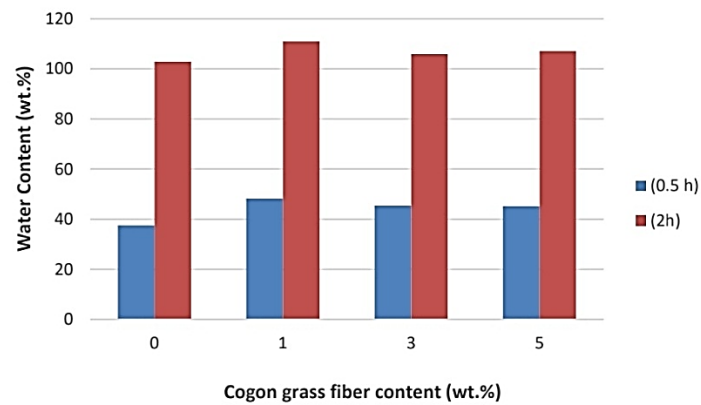


Figure III.4: Capacité d'absorption d'eau du composite de fibres d'herbe TPCS/cogon

III.6. Travaux de Dhakal et all : [56].

Dans cette étude les composites de polyester insaturé renforcé de fibres de chanvre (ont été soumis à des tests d'immersion dans l'eau afin d'étudier les effets de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques.

Des tests d'absorption d'eau ont été menés en immergeant les spécimens dans un bain d'eau dés ionisée à 25 C et 100 C pendant différentes durées. Les propriétés de traction et de flexion des spécimens immergés dans l'eau soumis aux deux conditions de vieillissement ont été évaluées et comparées aux spécimens composites secs.

L'effet de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques des composites non tissés en polyester insaturé renforcé de fibres de chanvre a été étudié après immersion à température ambiante et température d'ébullition

Le pourcentage d'absorption d'humidité augmentait à mesure que la fraction volumique des fibres augmentait en raison de la teneur élevée en cellulose.

Il montre que l'absorption d'humidité augmente avec la fraction volumique des fibres en raison de l'augmentation des vides et de la teneur en cellulose.

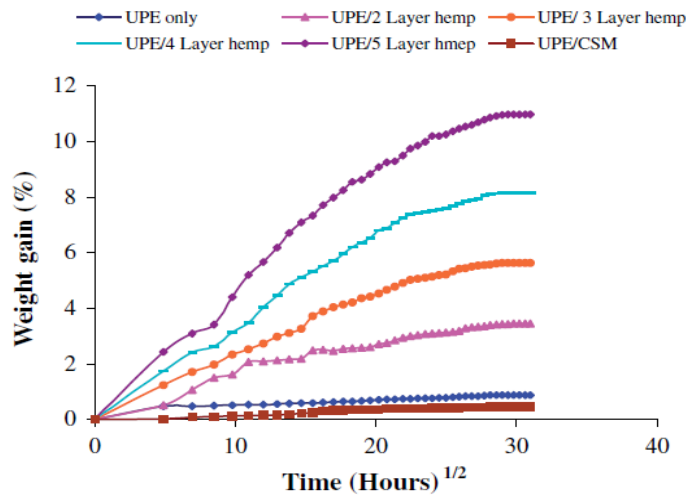


Figure III.5: Courbes d'absorption d'eau à TA pour différents échantillons

III.7. Travaux de THILINI et al : [57].

Le but de cette étude est de mettre l'éclairage sur les polymères super absorbants (PAS) à base d'acide acrylique (AA)-acrylamide (AM). L'influence des paramètres de polymérisation sur les propriétés des PAS, absorption d'eau (Q), morphologie des PAS, cinétique de gonflement, résistance au sel et réversibilité de l'eau l'absorption ont été étudiées. Les SAP préparés ont une excellente absorption d'eau, absorption d'eau rapide et bonne résistance aux solutions de NaCl. De plus, ils montrent une meilleure absorption d'eau réversible que les PAS précédemment rapportés. L'eau moyenne l'absorbance est de 2800 g/g et de 181 g/g d'absorbance liquide dans une solution de NaCl 0,025 M. Le taux d'absorption d'eau initial est de 1357 g/g/min et la réversibilité de l'absorption d'eau est 200 g/g dans le quatrième cycle répété. Parmi leurs résultats, celui sur l'absorption de l'eau illustré par la figure :

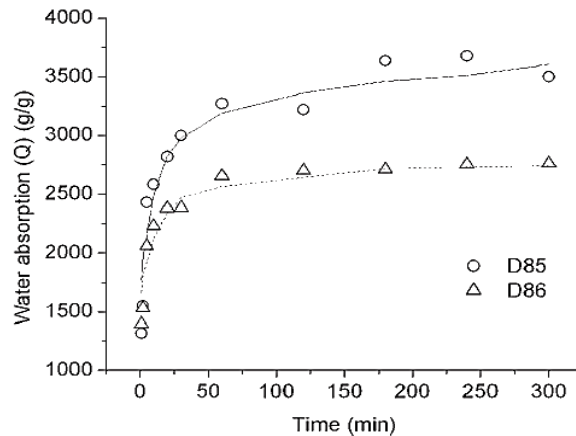


Figure III.6: Cinétique de gonflement des polymères super absorbants

III.8. Travaux de A.N. Fraga : [58].

CE TRAVAIL EST BASÉ SUR l'absorption d'eau et le comportement diélectrique des matériaux composites en fibres naturelles.

Des composites avec des fibres de verre et de jute ont été préparés par VARTM (moulage par transfert de résine sous vide) à température ambiante. Les plaques composites ont été post-polymérisées à 80 8C pendant 1 h puis à 110 8C pendant 4 h. Le jute (JC) et les composites de jute lavé (WJC) ont un teneur de 38-40% en volume de fibres. Le composite de verre (GC) a 30% de volume de fibres.

Des mesures de sorption d'eau ont été effectuées sur des composites à matrice polyester avec des fibres de verre, de jute et de jute lavé

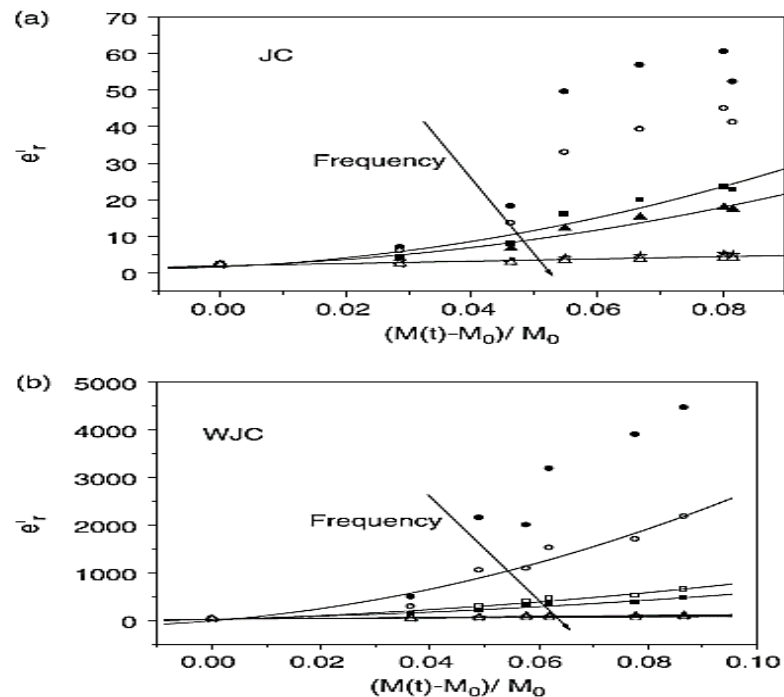


Figure III.8: (a) Permittivity (ϵ') vs. water content % for JC, at the frequencies: ● 200 Hz, ○ 400 Hz, ■ 4×10^3 Hz, ▲ 2×10^5 Hz, * 4×10^5 Hz, △ 10×10^5 Hz. (b) Permittivity (ϵ') vs. water content % for WJC, at the frequencies: ● 200 Hz, ○ 400 Hz, □ 2×10^3 Hz, ■ 4×10^3 Hz, ▲ 2×10^5 Hz, * 4×10^5 Hz, △ 10×10^5 Hz.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude bibliographique nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le mécanisme d'absorption d'eau par les polymères et leurs composites est très complexe du fait qu'il est régi par plusieurs paramètres à savoir la nature du polymère et de la charge, la température du milieu, les contraintes liées à l'application, etc.
- En ce qui concerne les composites PVC/charge végétale, le phénomène d'absorption de l'eau suscite une grande importance. De son caractère hydrophile, la charge végétale absorbe la molécule de l'eau ce qui est traduit par des défauts de structures et diminution des forces d'adhésion dans le composite ce qui influe, de son part, directement sur les propriétés du composite (propriétés mécaniques, thermiques et de vieillissement).
- Le phénomène d'absorption de l'eau est généralement étudié selon le domaine d'application du composite. Il est indésirable pour certaines applications (revêtement par exemple) et appréciable pour d'autres (membrane de filtration des eaux).

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] I, SLAMA. Caractéristiques physico-mécaniques des composites bois plastiques provenant de la valorisation des résidus des panneaux mdf- étude des possibilités de recyclage. Thèse de la maîtrise en ingénierie. Université du Québec à Chicoutimi. Québec. 2008.
- [2] K, BOUMERDASSI. Elaboration Et Caractérisation D'un Composite Biodégradable A Matrice Thermoplastique Et Renfort Polysaccharide. Mémoire de magistère. Université M'hemed BOUGGARA DE BOUMERDES. 2008.
- [3] A, BADEA.GHEORGHE, C, MĂRCULESCU, C.APOSTOL. L'influence des Propriétés Physiques Du Bois Et Des Paramètres Du Processus Sur Les Produits De Pyrolyse. ISSN. 2008.
- [4] M, Malha . Mise en œuvre, Caractérisation et Modélisation de Matériaux Composites : Polymère Thermoplastique Renforcé par Des Fibres De Doum. Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences Rabat, Université Mohammed V. Agdal. 2013.
- [5] B , Aldjia . N Safia. Elaboration et caractérisation d'un matériau composite à base de PVC et farine de bois de chêne zeen. Mémoire de magistère. Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou. 2015.
- [6] M, Ragoubi. Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne. Thèse de Doctorat. Université Henri Poincaré Nancy 1. France. 2010
- [7] V.C. Li, S. Wang et Backer, M. Effect of Inclining Angle, Bunding and Surface Treatment on Synthetic Fiber Pull-out From a Cement Matrix. Composites. Vol. 21. 1990.
- [8] S, Bouhank. Effet d'absorption d'eau sur le comportement mécanique des composites PP/farine cellulosique, Mémoire de Master. Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés. Université Ferhat Abbas Sétif. 2012.
- [9] C.P.L. Chow, X.S. Xing et R.K.Y. Li. Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites», Composites Science and Technology. Vol 67.2007.
- [10] P, CASTERA. Comportement Physico-Mécanique des Matériaux Fibreux Cellulosiques Considérés Comme des Milieux Aléatoires. 2002.
- [11] L ,AUGIER. Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité. Thèse doctorat de l'institut National Polytechnique de Toulouse. 2007.1990.

- [12] D, SEDAN. Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. 2007.
- [13] C. Magniont, « Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agro-ressources ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2010).
- [14] S. Mouhoubi, H. Osmani, T. Bali, et S. Abdeslam, « élaboration et étude des propriétés des composites polyester/alfa traitée et non traitée ». Verres, Céramiques & Composites, (2012), Vol.2.
- [15] Structure d'une fibre végétale. Disponible sur:
«http://mpronovost.ep.profweb.qc.ca/BIONP1/tech_stof_cellulose_01.gif»
- [16] M. Dallel, « Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima* L.) : Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil ». Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace - Mulhouse, (2012), 141p.», consulté le :05/04/2014.
- [17] A. Y. Nenonene, « Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kéraf et de bio-adhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2009),
- [18] L. Yahiaoui, « Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss) ». Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2011), [19] M. Bourgeois, « Fibres agro-sourcées ». Techniques de l'Ingénieur, Paris, (2011), N 2520.
- [20] D. Nabi Saheb et J. P. Jog, « Natural fiber polymer composites : A review ». Advances in Polymer Technology, (1999), Vol. 18, .
- [21] V. K. Thakur, « Green composites from natural resources ». CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business, (2014), .
- [22] B. Gabriele, T. Cerchiara, G. Salerno, G. Chidichimo, M. V. Vetere, C. Alampi, M. C. Gallucci, C. Conidi et A. Cassano, « A new physical-chemical process for the efficient production of cellulose fibers from Spanish broom (*Spartium junceum* L.) ». Bio-resource technology, (2010), Vol. 101, .
- [23] M. Rokbi et H. Osmani, « L'effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques de composites Polyester-fibres Alfa ». 20ème Congrès Français de Mécanique Besançon, 29 août au 2 septembre (2011).
- [24] S. Binet, S. Malard, M. Ricaud, A. Romero-Hariot et B. Savary, « Fibres de cellulose ». Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Fiche Toxicologique, (2011), .

- [25] B. Monties , « Les polymères végétaux: Polymères pariétaux et alimentaires nonazotés », Edition Gauthier –Villards, Paris, (1980), .
- [26] H. B. Ly, « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres decellulose ». Thèse de doctorat, Institut national Polytechnique de Grenoble, France, (2008),
- [27] J. Reguant et M. Rinaudo, « Etude bibliographique sur les matériaux issus de labio masse végétale ». Document Centre national de la recherche scientifique (centre de recherches sur les macromolécules végétales), Grenoble, France, (1999) ,
- [28] D. Sedan, « Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite ». Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2007),
- [29] S. Nekkaa, « Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2007),
- [30] S. Bouzouita, « Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfortnaturel ». Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, France, (2011),
- [31] E. Rogge, « Extraction et Etude des Propriétés Physiques et Mécaniques des Fibres d'Alfa (Esparto Grass) en vue d'Applications Textiles ». Rapport de recherche dans le cadre du programme ERASMUS, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace,Mulhouse, France, (2010),
- [32] S. A. Paul, A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, K. Joseph et S. Thomas, « Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of Banana fiber/polypropylene commingled composite materials ». Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, (2008), Vol. 39,
- [33] S. Ikhlef, « Etude du comportement de composites PEBD/farine de Genêt d'Espagne avant et après traitement ». Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif,Algérie, (2011),
- [34] M. Y. Hashim, M. N. Roslan, A. M. Amin, A. M. A. Zaidi et S. Ariffin, «Mercerization treatment parameter effect on natural fiber reinforced polymer matrix composite: A briefreview ». World academy of science, Engineering and Technology, (2012), Vol.6,
- [35] G. Marque, Absorption de l'eau par les polymères , Docteur de l'université de Savoie , Spécialité Matériaux polymères et composites , Ingénieur de l'Ecole nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques de Toulouse,2 avril 2009.

- [36] R. Deterre, G. Froyer : Introduction aux matériaux et polymères. Technique et documentations, 1997, Paris
- [37] J. Kenneth .Anusavice:Phillip's Science of Dental Materials ,saunders Elsevier Science USA
- [38] C. Chen, B. Han, J. Li, T. Shag, J. Zou, W. Jiang, A new model on the diffusion of small molecules penetrants in dense polymer membranes, Journal of Membrane Science, Vol. 187, 109-118, 2001.
- [39] W. Mchirgui, Modélisation des transferts hydriques dans les milieux poreux partiellement saturés par homogénéisation périodique : Application aux matériaux cimentaires, thèse de doctorat de l'Université de la Rochelle, 10 Mai 2012.
- [40] P. Navi, F. Heger, Comportement thermo-hydomécanique du bois-Applications technologiques et dans les structures. Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne, 2005.
- [41] .<https://www.ensingerplastics.com/>.17-06-2021, 21:23.
- [42] H. Kusanagi, S. Yukawa, Fourier Transform infra-red spectroscopic studies of water molecules sorbed in solid polymers. Polymer, Vol. 35, No. 26, 5637-5640, 1994.
- [43] T. Hatakeyama, M. Tanaka, A. Kishi, H. Hatakeyama, Comparaison of measurement techniques for the identification of bound water restrained by polymers. Thermochemica
- [44] P. Nogueira, C. Ramirez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, I. Lopez-bueno, L. Barral, Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 80, No. 1, 71-80, 2001.
- [45] P. Moy, F.E. Karasz, Epoxy-water interactions. Polymer Engineering and Science, Vol. 20, 315–319, 1980.
- [46] Y.J. Weitsman, Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites, Mechanical Engineering Series, Springer, New York, 2012. DOI 10.1007/978-1-4614-1059-1.
- [47] H.G. Carter, K.G. Kibler, Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion in Composite Resins, Journal of Composite Materials, Vol. 12, 118-131, 1978.
- [48] H. OBEID, Durabilité de composites à matrice thermoplastique sous chargement hygromécanique : étude multi-physique et multi- échelle des relations microstructure propriétés - états mécaniques Docteur de l'Université de Nantes sous le sceau de l'Université Bretagne Loire Spécialité *Sciences pour l'ingénieur* 10/11/2016
- [49] Y.C. Lin, X. Chen, Moisture Sorption–desorption–resorption Characteristics and Its Effect on the Mechanical Behavior of the Epoxy System. Polymer, Vol. 46, No. 25, 11994–3, 2005.

- [50] M. Antoon, J. Koenig, Irreversible effects of moisture on the epoxy matrix in glass - reinforced composites, *Journal of Polymer Science*, Vol. 19, No. 2, 197–212, 1981.
- [51] top-5-super-absorbant-polymere-sodium-polyacrylate-applications <https://manufacturers.best/fr/> 17-06-2021, 21:10.
- [52] J Christos. Tsenoglou, Sylvia Pavlidou, Constantine D. Papaspyrides, Evaluation of interfacial relaxation due to water absorption in fiber–polymer composites, *Composites Science and Technology* 66 (2006) 2855–2864.
- [53] S. Panthapu, M. Sain, Studies on the Water Absorption Properties of Short Hemp–Glass Fiber Hybrid Polypropylene Composites. *Journal of COMPOSITE MATERIALS*, Vol. 41, No. 15/2007.
- [54] MK. Gupta, R. Singh, PLA-coated sisal fibre-reinforced polyester composite: Water absorption, static and dynamic mechanical properties, *Journal of Composite Materials* 2019, Vol. 53(1) 65–72.
- [55] M.J. Halimatul, S.M. Sapuan, M. Jawaid, M.R. Ishak, R.A. Ilyas, Water absorption and water solubility properties of sago starch biopolymer composite films filled with sugar palm particles, *Polimery*, 64 (9), 2019.
- [56] R. Jumaidin, Z. AsyulSutanSaidi, et al, Characteristics of Cogon Grass Fibre Reinforced Thermoplastic Cassava Starch Biocomposite : Water Absorption and Physical Properties, *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences* 62, Issue 1 (2019) 43-52.
- [57] H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang and M.O.W. Richardson, H.N. Dhakal , Z.Y. Zhang, M.O.W. Richardson, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 1674–1683.
- [58] K THILINI. MUDIYANSELAGE & DOUGLAS C. NECKERS, Highly Absorbing Superabsorbent Polymer, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 46, 1357–1364 (2008).
- [59] A.N. Fraga, E. Frulloni, O. de la Osa, J.M. Kenny, A. Vázquez, Relationship between water absorption and dielectric behaviour of natural fibre composite materials, *Polymer Testing* 25 (2006) 181–187.